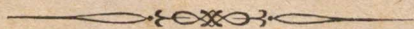


# Die Theerfarbstoffe

von

P. Leodegar Ammann,

Professor, O. S. B.



Sarnen.

Druck von Jos. Müller.

1880.







# Die Theerfarbstoffe.

Die Beobachtung, der Prüfstein aller Theorien, die Bewährung aller Vermuthungen, die Vernichterin aller Täuschungen, ist zugleich auch die reichste Quelle unerwarteter Aufschlüsse und lang gesuchter Belehrungen.  
Horner.

Wenn dieses Wort Horners je seine Bewahrheitung gefunden, so ist es gewiß in Hinsicht auf den Gegenstand, den wir zum Thema vorliegender Abhandlung gewählt haben. Denn wohl einen der größten Triumphe, welchen die angewandte Chemie, ja der menschliche Geist selbst, je über die Natur davon getragen, ist die technische Verwerthung der Steinkohle und ihrer Destillationsprodukte, namentlich jener, welche man unter dem Namen „Theerfarben“ zusammenfaßt.

Während in früherer Zeit die Steinkohle ausschließlich zu Heizungszwecken Verwendung fand, und selbst diese Anfangs auf große Hindernisse stieß<sup>1)</sup>, begegnen wir der Steinkohle und ihren Abkömmlingen heutzutage in allen Zweigen menschlichen Schaffens und Wirkens. Sie spendet uns nicht bloß Licht und Wärme, schmilzt unsere Metalle und treibt unsere Maschinen, wodurch uns Zeit und Raum näher gerückt werden, sondern sie ist auch die Uebermittlerin unserer geistigen Produkte für Mit- und Nachwelt und erfreut unser Auge durch die herrliche Farbenpracht, welche sie, wenn auch wohl verwahrt, in ihrem Schooße birgt. Die Steinkohle ist, mit einem Worte, einer der wichtigsten Träger der neuern Kultur geworden und gegenwärtig ein reiches Steinkohlenlager wohl höher anzuschlagen als Bergwerke auf Gold und Silber.

<sup>1)</sup> Die Benützung der Steinkohle als Brennmaterial reicht bei einigen Völkern, so namentlich bei den Chinesen, sehr weit hinauf. Die Römer kannten sie ebenfalls, wie Funde auf dem Herde eines römischen Bades bezeugen. Bei den alten Deutschen war sie weniger bekannt, doch scheinen die Sorben bereits das Zwickauer-Becken benutzt zu haben. In England werden schon im neunten Jahrhundert Steinkohlen als Brennmaterial urkundlich erwähnt, und im zwölften sind sie bereits ein wichtiger Handelsartikel geworden, der sich nicht mehr vom Markte verdrängen läßt, obwohl mehrere Edikte ihre Benützung als Luftverpestend unter schwerer Strafe verboten. Vgl. Meiers Konversationslexikon XVI. pag. 736 und Voigt, Versuch einer Geschichte der Steinkohlen, Braunkohlen und des Torfes.

Man vergleiche z. B. nur die Goldwäschchen Chiles, die Diamantgruben Brasiliens, die Silberbergwerke Mexikos mit den Distrikten, wo Steinkohle gefördert wird, so namentlich mit dem gewerbreichen England und man wird leicht zur Ueberzeugung kommen, daß die Steinkohlen es sind, die dauernden Nationalreichtum begründen und aufrecht halten. Daher läßt sich denn auch der rege Eifer erklären, mit welchem man in allen Ländern, und besonders auch in unserm engern Vaterlande, die Steinkohlenfrage behandelt.<sup>1)</sup> Doch ist es weniger die Steinkohle als Rohprodukt, welche eine so wichtige Rolle spielt, als vielmehr die Ergebnisse ihrer Destillation.

Unterwirft man die Steinkohle der trockenen Destillation, d. h. starker Erhitzung in eisernen oder thönernen Röhren bei möglichstem Luftabschlusse, so erhält man dreierlei Produkte, welche in Bezug auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften große Verschiedenheit zeigen, nämlich: gasförmige (Leuchtgas), flüssige und feste (Gaswasser und Theer) und als Rückstand in den Retorten die Coaks. Letztere liefern ein ausgezeichnetes Brennmaterial und finden deshalb die ausgedehnteste Verwendung.

<sup>1)</sup> Vgl. Dokumente zur Gründung der schweizerischen Steinkohlenbohrergesellschaft, veröffentlicht durch die aargauische Bank 1874, und die Geschäftsberichte derselben Gesellschaft von 1876 u.

Die Schweiz, wenn auch ziemlich reich an Mineralien, besitzt doch keinen hervorragenden Bergbau und namentlich fehlen ihr ergiebige Kohlenlager. Bauwürdig tritt die Mineralkohle auf als Anthracit im Wallis, als Pechkohle in der Molasse (Räpfnach, Lavaux, Semsales) und als Schieferkohle im Ries (Dürnten, Wezikon, Uznach, Mörschwil). In jüngster Zeit hat obgenannte Gesellschaft endlich, nach wiederholt vergeblichen Versuchen, in der Nähe von Rheinfelden ein Kohlenlager von bauwürdiger Mächtigkeit entdeckt und sind bereits Anstalten zur regelrechten Ausbeute getroffen. Nach Neumann-Spallart betrug 1876 die Kohlenproduktion der Schweiz 19,000 Meter-Tonnen; während ihr Verbrauch im genannten Jahre gegen 9 Millionen Ztr. betrug. Die Schweiz zahlt also jährlich nur für Steinkohlen 23 Millionen Fr. in's Ausland.



Das gasförmige Produkt, das Leuchtgas, besteht hauptsächlich aus einem Gemenge von verschiedenen Kohlenwasserstoffen, welche selbst bei sehr niedriger Temperatur noch gasförmig bleiben und eben dadurch als „Leuchtgas“ Verwendung finden können. Die wichtigsten dieser Kohlenwasserstoffe sind: Methan,  $\text{CH}_4$ , Butylen,  $\text{C}_4\text{H}_8$  und Aethylen,  $\text{C}_2\text{H}_4$ .<sup>1)</sup>

Das Gaswasser, das sich in den Kühlapparaten ansammelt, besteht aus dem bei der Versehung der Steinkohle gebildeten Wasser, welches eine größere Zahl von Ammoniaksalzen, als kohlen- und schwefelsaures Ammoniak, Schwefel- und Cyanammonium, gelöst enthält. Es wird auf Ammoniak verarbeitet und liefert im Durchschnitt 2% desselben.<sup>2)</sup>

Das Gaswasser ist insofern von theoretischer Bedeutung, da es zeigt, wie der in den Kohlen enthaltene Stickstoff große Neigung besitzt Verbindungen nach dem Typus Ammoniak,  $\text{NH}_3$ , einzugehen, in welchem dann wieder Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoff-Radikale ersetzt werden können.

Weit wichtiger jedoch als die genannten Produkte der trockenen Destillation der Steinkohlen ist für uns hier der Steinkohlentheer, denn er ist der nächste Ausgangspunkt für die gesammte Theerfarbenindustrie. Wir müssen ihn deshalb, bevor wir zur eigentlichen Betrachtung der Theerfarben schreiten, wohl etwas näher betrachten.

## Der Steinkohlentheer.

Mit dem Namen Steinkohlentheer bezeichnet man im gewöhnlichen Leben eine schwarze, dicke, ölige, übelriechende Masse, die aus einem Gemenge verschiedener fester und flüssiger Kohlenwasserstoffe, organischer Säuren und Basen, sowie Brandharzen und Kohlenstofftheilchen besteht und sich bei der trockenen Destillation der Steinkohle neben Ammoniak-

wasser in den Vorlagen sammelt. Sein spezifisches Gewicht schwankt zwischen 1,120 und 1,150; im Wasser ist er unlöslich, enthält aber gewöhnlich nicht unbedeutende, nur durch Destillation von ihm zu trennende, Mengen desselben mechanisch beigemengt. 100 Gewichtstheile Steinkohlen ergeben durchschnittlich 4,5 % Theer.

Nach Versch<sup>1)</sup> enthält der Theer nachfolgende genauer untersuchte Bestandtheile:

### 1. Neutrale Kohlenwasserstoffe.

Name der Verbindung.	Siedegrad.	Zusammensetzung.
Benzol	86	$\text{C}_6\text{H}_6$
Toluol	110	$\text{C}_7\text{H}_8$
Xylol	126	$\text{C}_8\text{H}_{10}$
Cumol	151	$\text{C}_9\text{H}_{12}$
Cymol	157	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$
Caprolylhydrür	—	—
Caprylylhydrür	—	—
Rohtylhydrür	—	—
Caprophen	—	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$
Denanthphen	—	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$
Naphthalin <sup>2)</sup>	220	$\text{C}_{10}\text{H}_8$
Anthracen	360	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$
Paraffin	370	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$
Chrysen	232	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$
Phyren	—	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$

### 2. Sauerstoffhaltige Verbindungen.

Carbolsäure	184	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$
Rosolsäure	—	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8$
Brunolsäure	—	—
Essigsäure	119	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$
Kresot	203	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$
Phlorol	—	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$

### 3. Stickstoffhaltige Verbindungen.

Cespidin	96	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$
Pyridin	117	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
Pyrrhol	133	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$
Picolin	135	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$
Lutidin	154	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$
Collidin	179	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$

<sup>1)</sup> Versch, die Fabrikation der Anilinfarbstoffe. (Wien 1878), pag. 74.

<sup>2)</sup> Die Kohlenwasserstoffe vor „Naphthalin“ sind flüssig, die folgenden fest.

<sup>1)</sup> Ueber die Leuchtgasfabrikation s. h' Natur und Offenbarung. (Münster, Aschendorff) II. pag. 326, oder Flgen, Gasindustrie der Gegenwart. (Leipzig 1874).

Die erste Stadt, in welcher die Gasbeleuchtung eingeführt wurde, war London 1812, ihr folgte Paris 1820 und nach und nach die meisten übrigen größeren und kleineren Städte Europa's und Amerika's.

<sup>2)</sup> Ueber Verwerthung des Gaswassers vgl. Thénies, die technische Verwerthung des Steinkohlentheers. (Wien, Hartleben 1878), pag. 139.



Name der Verbindung.	Siedegrad.	Zusammensetzung.
Anilin	182	$C_6H_7N$
Chinolein	239	$C_9H_7N$
Lepidin	255	$C_{10}H_9N$
Criptidin	274	$C_{11}H_{11}N$
Parvolin	188	$C_9H_{13}N$
Coridin	211	$C_{10}H_{15}N$
Rubidin	230	$C_{11}H_{17}N$
Biridin	251	$C_{12}H_{19}N$
Leucolin	235	$C_8H_7N$

Außer diesen genannten Verbindungen gibt es noch viele andere, weniger wichtige, namentlich verschiedene Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkt zwischen 230 und 290° liegt. Die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe läßt sich, nach Mierzinski,<sup>1)</sup> erklären: durch Molekularcondensation und gegenseitige Zersetzung; durch direkte Verbindung des Kohlenstoffes mit dem Wasserstoff, und durch direkte Verbindung der einzelnen entstandenen Kohlenwasserstoffe mit andern ähnlichen Verbindungen und gegenseitige Zersetzung derselben.

Die Mengen der einzelnen obgenannten Verbindungen im Theere sind sehr schwankend. Es hängt dieses theils von der Beschaffenheit der Steinkohle selbst — die beste ist die englische Cannelkohle — theils aber auch von dem bei der Destillation befolgten Verfahren ab. Beide Faktoren müssen daher vor der Destillation wohl erwogen werden. Im Allgemeinen entsteht bei schneller Destillation in hoher Temperatur viel Gas, aber wenig Theer, der arm an Oelen, dagegen reich an Naphthalin ist; ebenso erhält man durch Destillation in Thonretorten größere Mengen von Naphthalin als beim Gebrauch von eisernen. Im Durchschnitt enthält Theer in 100 Theilen etwa: 1,5 Benzol, 35 Naphta, 22 Naphthalin, 1 Anthracen, 9 Phenol, 31,5 Pech und sehr geringe Mengen von Basen.<sup>2)</sup>

Meistens wird der Theer als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation oder Coaksbereitung gewonnen, doch hat man in neuerer Zeit auch angefangen ihn direkt, am besten durch Destillation unter Einfluß von überhitzten Wasserdämpfen, als Hauptprodukt zu gewinnen. Man erhält auf diese Weise mehr, bessern und leichter zu reinigenden Theer.<sup>3)</sup>

Dem Gesagten zu Folge ist die Kenntniß des Theeres so alt, wie die Darstellung des Leuchtgases aus Steinkohlen.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Mierzinski, die Theerfarbstoffe. (Leipzig, 1878) pag. 3.

<sup>2)</sup> Vgl. Dr. Dammer, H. Chem. Handwörterbuch. (Berlin, 1876) pag. 727.

<sup>3)</sup> Vgl. Henius, d. technische Verwerthung des Steinkohlentheers. (Wien 1878) pag. 15.

<sup>4)</sup> Nach Busch, Versuch eines Handb. d. Erfindungen. VII. pag. 215, soll Dr. Becher in England die Theerbereitung aus Steinkohlen zuerst gelehrt haben.

allein Anfangs hatte der Theer, wie auch das Ammoniakwasser, fast keinen Werth und wurde mehr als lästiges Nebenprodukt betrachtet. Erst später wurde er zur Feuerung unter den Gasretorten, und nachdem man seine Eigenschaft der Fäulniß ausgezeichneten Widerstand zu leisten erkannt hatte, entweder allein, oder mit Harz und Ocker gemengt, als Holzanstrich verwendet; auch zur Darstellung von Ruß fand er bisweilen Verwerthung. Es blieb aber so natürlich noch immer weitaus der meiste Theer unbenützt bis man endlich circa ums Jahr 1846 die im Theere vorkommenden, eben genannten, Verbindungen genauer zu studiren begann und ihn zu diesem Zwecke einer weitem Destillation unterwarf. Zuerst fing man jedoch nur die sog. Creosotöle auf, welche zur Imprägnation von Holz, namentlich Eisenbahnschwellen, verwendet wurden; später stellte Brönnner in Frankfurt a./M. aus den leichtern Theerölen sein bekanntes Fleckenwasser dar. Allein erst durch die epochemachende Entdeckung der, aus dem Theer darstellbaren, Anilinfarben und später der Anthracenfarben wurde die Theerindustrie zu einer nie geahnten Höhe gehoben, so daß gegenwärtig riesige Kapitalien zur Ausnützung der Theerprodukte angelegt sind und Tausende von Arbeitern damit ihr Brod und ihren Erwerb finden, und trotzdem harren gegenwärtig noch manche Begleiter des Benzols und Anthracens auf endliche Verwendung.

Um den Theer zur Farbenfabrikation verwenden zu können, muß er einer fraktionirten Destillation unterworfen werden<sup>1)</sup> Nachdem er deshalb durch Ruhe und Erwärmung, unter Anwendung von Schwefelsäure, von dem anhaftenden Wasser gereinigt ist, wird er zur Destillation in große eiserne Gefäße gebracht. Die in England ausschließlich gebräuchlichen<sup>2)</sup> haben einen Durchmesser von 3,3 Mtr. und eine Höhe von 2,75 Mtr. und fassen 11250 Liter Theer. Um eine möglichst große Heizfläche zu erhalten gibt man dem Boden eine einwärts gewölbte Form. Die Retorte ruht auf zwei starken eisernen Trägern, steht aber sonst in der Einmauerung frei, so daß das Feuer von allen Seiten freien Zutritt hat. Seitwärts am Boden der Retorte befindet sich ein Ablaufhahn für das Pech; der gewölbte Deckel ist montirt mit einem Mannloch, behufs Reinigung der Retorte, einer Oeffnung zum Füllen derselben mit Theer und am höchsten Punkte desselben mit einer zweiten Oeffnung, von der ein gußeisernes Rohr in die Kühlvorrichtung führt und darin ungefähr fünf Windungen macht. Letztere besteht aus einem 3,3 Mtr. langen, 1,5 Mtr. breiten und 1,25 Mtr. hohen Kasten, der fort-

<sup>1)</sup> Vgl. Lunge, Destillation des Steinkohlentheers. (Braunschweig).

<sup>2)</sup> Vgl. Dr. Krause, Chemiker-Zeitung, (Göthen), Jahrg. III., pag. 146, wo sich eine ausführliche Beschreibung dieser Retorten sammt Zeichnung findet.



während mit kaltem Wasser gespeist wird. Zum Auffangen des Destillates gibt es verschiedene Vorrichtungen, die einfachste ist wohl Glasballons oder Fässer unter das Ende der Kühltischlange zu setzen und diese entsprechend dem Laufe der Destillation zu wechseln.

Der Gang der Destillation ist nun kurz folgender. Die Retorte wird circa zu  $\frac{3}{4}$  Thl. mit Theer gefüllt, dann Anfangs ein sehr gelindes Feuer unterhalten, um ein durch Wasserdampfbildung hervorgerufenen Uebersteigen der Masse zu hindern. Zuerst geht nur Wasser über, das jedoch schon etwas von dem leichten Theeröl mechanisch mitreißt. Nach circa 12 Stunden ist alles Wasser ausgetrieben, was sich durch das Aufhören des polternden Geräusches in der Retorte kundgibt. Dieses Wasser wird, nachdem das mitgerissene Del abgezogen, auf Ammoniaksalze verarbeitet und deshalb besonders aufgefassen.

Nachdem nun das Feuer verstärkt worden ist, gehen die sogenannten leichten Theeröle über, deren spezifisches Gewicht zwischen 0,86—0,90 und der Siedepunkt annähernd bei 130° liegt. Die leichten Theeröle betragen ungefähr 6% vom Gewichte des verwendeten Theeres und enthalten die Gesamtmenge des Benzols, außerdem aber auch Toluol, Xylol, Cumol und Piridin.

Bei weiterem Gange der Destillation und einer Temperatur von 180—230° gehen sodann die schweren Theeröle über. Ihr spezifisches Gewicht ist 1—1,02. Diese enthalten Cymol, Kreosot, Carbonsäure, Naphthalin und eine große Menge untergeordneter Verbindungen.

Wird die Temperatur noch mehr erhöht, so folgt schließlich ein gelblich grünes Del, welches beim Erkalten breiartig wird und größere Mengen von Naphthalin, dann Anthracen, Paraffin u. enthält. Wird die Destillation nun unterbrochen, so bleibt in der Retorte ein weiches Pech zurück, das als Asphalt in den Handel kommt und gegenwärtig ausgedehnte Verwendung findet.<sup>1)</sup> Meistens jedoch treibt man jetzt, seitdem man aus Anthracen Alizarin darzustellen gelernt hat, die Destillation so weit, daß endlich hartes Pech zurückbleibt, wobei sich größere Mengen von Anthracen abscheiden.

Der ganze Destillationsprozeß dauert ungefähr 36 Stunden. Ein besonderes Augenmerk ist bei der Destillation auf die Kühlvorrichtung zu richten. Denn, da die spätern Dele immer dichter werden, so muß der Zufluß von kaltem Wasser nach und nach gemäßigt und schließlich sogar durch warmes ersetzt werden, weil sonst die Röhren verstopft und gefährliche Explosionen herbeigeführt würden.

Sämmtliche Destillationsprodukte des Theers lassen sich dem Gesagten zu Folge in drei von einander scharf geschiedene Klassen theilen: in leichte und schwere Theeröle und in paraffinhaltige Produkte.

Aus diesen Destillationsprodukten werden nun alle Theerfarben dargestellt und zwar aus den leichten Theerölen die sogenannten Anilinfarben, während die schweren die Phenylfarben liefern. Naphthalin und Anthracen, die sich schon theilweise in den schweren Theerölen, hauptsächlich aber unter den paraffinhaltigen Produkten finden, sind die Ausgangspunkte der nach ihnen benannten Naphthalin- und Anthracenfarben. Eine fernere Farbengruppe, die Resorcinfarben, wird gegenwärtig gewöhnlich durch Zusammenschmelzen von benzodisulfosaurem Natron und Aëznatron gewonnen, entstammt somit ebenfalls den leichten Theerölen.

Wir erhalten also auf diese Weise fünf große Theerfarbengruppen: die Anilinfarben, die Phenylfarben, die Naphthalin- und Anthracenfarben und die Resorcinfarben und wollen sie nun im einzelnen, genannter Reihenfolge nach, etwas genauer betrachten.

## Anilinfarbstoffe.

Den Ausgangspunkt für die gesammte Anilinfarbenfabrikation bilden, wie oben gesagt, die leichten Theeröle, wir müssen daher diese zuvor etwas näher in's Auge fassen.

Zu den leichten Theerölen rechnet man jene, deren specif. Gewicht bis zu 0,9 geht und deren Siedepunkt beiläufig bei 130° liegt. Diese Theeröle sind aber noch keineswegs rein genug für die Farbenfabrikation, denn sie enthalten neben den Kohlenwasserstoffen der Reihe  $C_nH_{2n-6}$ , welche die Rohprodukte für die Anilinfarben liefern, auch solche anderer Reihen z. B. der Reihe  $C_nH_{2n}$  und  $C_nH_{2n+2}$ , ferner Phenole und verschiedene Alkaloide, die vor allem entfernt werden müssen.

Die Reinigung ist eine sehr umständliche Arbeit, und besteht darin, daß man das Del der Reihe nach mit Schwefelsäure, Aëznatronlauge, doppeltchromsaurem Kali und Salzsäure behandelt, mit warmem Wasser nachwäscht und schließlich unter starker Abkühlung einer vorsichtigen Destillation unterwirft.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Ueber die Verwendung dieses Peches siehe Thénius l. c. pag. 117.

<sup>2)</sup> Vgl. Thénius, l. c. pag. 30.



Das so erhaltene Destillat kommt unter dem Namen Benzin in den Handel und enthält neben Benzol besonders Toluol, Xylol und andere Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, die bei 80—180° sieden. Die Trennung des rohen Benzins in Benzol, Toluol u. s. w. ist eine sehr schwierige, sie läßt sich jedoch ziemlich genau ausführen durch fraktionirte Destillation. Einen Apparat hiezu konstruirte schon Mansfield (1848), später folgte Bohl und endlich Coupiér mit einem sehr praktischen.<sup>1)</sup>

Da Benzol und Toluol die zwei wichtigsten der so erhaltenen Kohlenwasserstoffe sind, so wollen wir sie hier einer eingehenderen Besprechung unterziehen.

### Benzol. $C_6H_6$ .

Benzol entsteht bei der trocknen Destillation fast aller organischer Substanzen, am reinsten beim Erhitzen von Benzoesäure mit Alkali, woher auch der Name Benzin oder Benzol stammt. Seit jedoch Leigth (1842), Hoffmann (1845) und Mansfield (1847) es im Steinkohlentheer entdeckt, wird es ausschließlich aus diesem gewonnen.

Chemisch reines Benzol ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von aromatischem, aber betäubendem Geruch, welche bei 82° siedet, bei 0° kristallisiert und erst bei 7° wieder schmilzt. Seine Dichte ist 0,85. Da es schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet und die Dämpfe sehr leicht entzündlich sind und mit leuchtender, rußender Flamme brennen, so ist bei seiner Behandlung große Vorsicht nöthig. Es ist unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol und Aether und löst selbst Jod, Phosphor, Schwefel, Fette, Harze, Kautschuk und viele andere organische Substanzen. Diesen Eigenschaften hat es auch seine mannigfaltige Verwendung zu verdanken. Abgesehen von seiner Hauptverwendung zur Fabrikation der Anilinfarben, wird es gebraucht in der Medizin als Anästheticum, als Mittel gegen Hautexantheme, zur Tödtung der Parasiten, ferner als Lösungsmittel für Harze und Fette, zur „chemisch trockenen Wäsche“ und mit Magnesia als Fleckvertilgungsmittel, zur Nachahmung des griechischen Feuers u. s.<sup>2)</sup>

Dem Benzol in sehr vielen Beziehungen ähnlich ist Toluol, oder Methylbenzol,  $C_7H_8$ . Rein läßt sich dieses darstellen durch trockne Destillation des Toluobalsams, woher es auch seinen Namen führt. Gegenwärtig wird es, wie Benzol, aus Theer gewonnen. Es ist rein, eine farblose,

ölartige Flüssigkeit von hohem Lichtbrechungsvermögen und einem an Benzol erinnernden Geruch. Seine Dichte ist 0,870, es erstarrt nicht bei —20°, siedet bei 111° und brennt mit leuchtender Flamme. In Wasser ist es unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Seine Verwendung ist der des Benzols ähnlich, besonders dient es zugleich mit diesem zur Darstellung der Anilinfarben.

Was die chemische Konstitution des Benzols, sowie der übrigen Stoffe, welche die sogen. aromatischen Substanzen bilden, anbelangt, so ist die vom genialen Kekulé 1866 aufgestellte Theorie<sup>3)</sup> in theoretischer, wie praktischer Hinsicht von großer Bedeutung, indem durch dieselbe fast alle einschlägigen Erscheinungen eine einfache und leicht verständliche Erklärung finden. Nach dieser Theorie besitzen alle aromatischen Verbindungen den sogen. Benzolkern.

Im Benzolkern sind sechs Kohlenstoffatome abwechselnd mit je einer und je zwei Affinitäten an einander gebunden und bilden eine geschlossene, ringförmige Kette. Es sind also in demselben von den 24 Verwandtschaftseinheiten noch 6 frei, welche durch einwerthige Radikale gesättigt werden können. Geschieht diese Sättigung durch Wasserstoff, so erhält man die einfachste Verbindung dieser Gruppe, das Benzol.

Wird nun im Benzol der Wasserstoff theilweise oder ganz durch einfache oder zusammengesetzte Radikale ersetzt, so entstehen die übrigen Glieder und Substitutionsprodukte der Benzolreihe, so z. B. Toluol, oder besser Methylbenzol, durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch Methyl,  $CH_3$ ; Phenol durch Ersetzung eines solchen durch Hydroxyl,  $OH$ .

Es gibt aber auch Verbindungen die den Benzolkern zwei, drei, vier oder fünf Mal enthalten, wodurch noch innigere Verkettungen des Kohlenstoffes entstehen. Solche Verbindungen sind: Naphthalin, Anthracen, Pyren und Chrysen, von welchen die beiden ersten in der Farbentechnik von hoher Bedeutung sind.

Im Naphthalin, dessen Konstitution erst in jüngster Zeit von Erlenmeyer und Graebe, gestützt auf die Strukturstheorie Kekulé's, endgültig festgestellt wurde, denkt man sich an den Benzolring einen zweiten so angelegt, daß beide zwei Kohlenstoffatome gemeinsam haben und daß die wechselnde einfache und doppelte Bindung sich wiederholt, wie untenstehende Figur zeigt.<sup>4)</sup>

Im Anthracen sind drei Benzolkerne in eigenthümliche Bindung getreten, was am besten die Formel selbst erklärt.<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Kekulé, Annalen der Chemie und Pharmacie 137, 129.

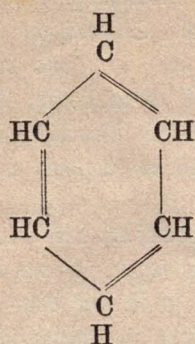
<sup>2)</sup> Vgl. F. Reverdin und E. Mölling, die Konstitution des Naphthalins und seiner Abkömmlinge. (Genf, Georg 1880.)

<sup>3)</sup> Siehe Vorscheid, Lehrbuch der organischen Chemie. (Freiburg, Herder 1877), pag. 174.

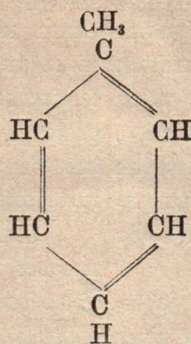
<sup>4)</sup> Mierzinski, l. c. pag. 9—14.

<sup>5)</sup> Mierzinski behandelt seine Verwendung sehr ausführlich pag. 15—25.

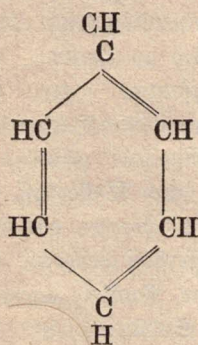




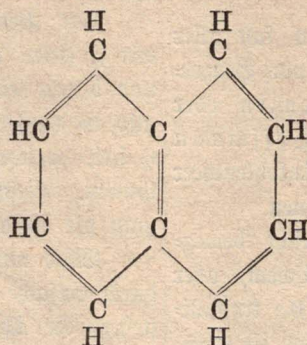
Benzol.  
 $C_6H_6$ .



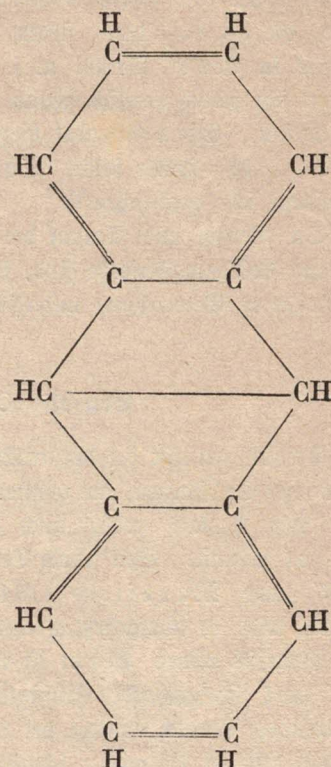
Methylbenzol.  
 $C_6H_5 \cdot CH_3$ .



Phenol.  
 $C_6H_5 \cdot OH$ .



Naphthalin.  
 $H_4C_4 \cdot C_2 \cdot C_4H_4$ .

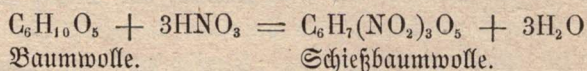


Anthracen.  
 $C_{14}H_{10}$ .

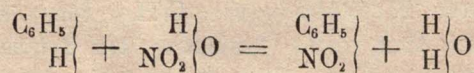
Ein Blick auf diese Strukturformeln zeigt, daß, während der Benzolkern nur 6 freie Verwandtschaftseinheiten enthält, der Naphthalinkern deren acht und der Anthracenkern sogar zehn enthält. Hieraus folgt auch, daß die Zahl der Substitutionsprodukte und Isomeren der beiden letzten bedeutend zahlreicher als jene des Benzolkerns sein müssen, was in Wirklichkeit auch der Fall ist.

Die Wasserstoffatome aller genannten aromatischen Verbindungen lassen sich nun durch einwerthige Radikale, namentlich sehr leicht durch Chlor, Brom und Jod ersetzen. Die meisten dieser Substitutionsprodukte haben jedoch fast nur theoretischen Werth, während für die Farbenindustrie die Nitro- und Amidoderivate von sehr hoher Bedeutung sind. Wir wollen deßhalb nur letztere zwei einer genauern Untersuchung unterwerfen, und zwar ausgehend vom Benzol. Die Nitro- und Amidoverbindungen der übrigen Kohlenwasserstoffe werden wir an der betreffenden Stelle kurz erwähnen und für das Ausführlichere, namentlich in theoretischer Beziehung auf Benzol verweisen.

Bekanntlich wirkt Salpetersäure,  $HNO_3$ , sehr heftig auf organische Substanzen ein und es entsteht dabei neben Wasser eine Verbindung, die in ihrer Zusammensetzung der ursprünglichen Substanz gleicht mit dem Unterschiede, daß an die Stelle eines Wasserstoffatoms das einwerthige Radikal Nitryl,  $NO_2$ , getreten ist, z. B.



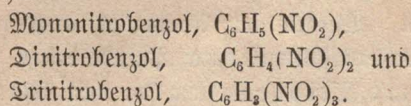
Bringt man daher Benzol mit Salpetersäure im richtigen Verhältnisse zusammen, so entsteht ein ähnliches Substitutionsprodukt, Nitrobenzol,  $C_6H_5(NO_2)$ ,



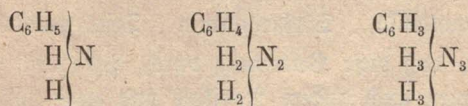
Der chemische Prozeß hierbei beruht also darauf, daß aus Benzol ein Atom Wasserstoff ausgeschieden und dafür aus der Salpetersäure ein Molekül Nitryl in die Verbindung aufgenommen wird. Wendet man noch mehr Salpetersäure an, so ist es möglich noch ein zweites und selbst ein drittes



Atom Wasserstoff durch Nitryl zu ersetzen, so daß drei Nitrobenzole entstehen:



Werden dagegen die Wasserstoffatome des Benzols statt durch Nitryl durch  $NH_2$  ersetzt, so bilden sich die sogenannten Amidoderivate nach dem Typus Ammoniak, z. B.



Phenylamin. Phenylendiamin. Pikramin.

Da nun das Phenylamin, oder gewöhnlich Anilin genannt, der nächste Ausgangspunkt für die hochwichtigen Anilinfarben ist, seinerseits aber durch Reduktion des Nitrobenzols dargestellt wird, so müssen wir auf letzteres noch näher eingehen.

### Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$ ,

entsteht beim Lösen von Benzol in concentrirter Salpetersäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. So einfach dieser Vorgang theoretisch scheint, so große Schwierigkeiten bieten sich der praktischen Ausführung dar, die nur viele Uebung und Erfahrung zu überwinden vermögen. Für die Art und Weise der Nitrirung kennt man verschiedene Methoden, die wir hier füglich übergehen können.<sup>1)</sup>

Im Großen verwendet man gewöhnlich nicht reine Salpetersäure, sondern ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure. Letztere hat dabei nur den Zweck der ersten Wasser zu entziehen. Dieses Säuregemisch wird langsam unter steter Umrührung in Benzol gegossen, die dabei sich bildenden nitriösen Dämpfe abgeleitet und das verflüchtigte Benzol wieder condensirt. Das so erhaltene Rohnitrobenzol wird nun durch Wasser von der überschüssigen Säure und durch Erhitzen von dem unverändert gebliebenen Benzol befreit.

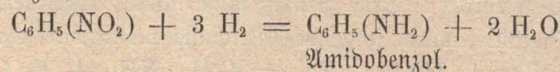
Den drei Klassen der Benzole des Handels entsprechen auch drei Arten von Nitrobenzolen: Leichtes, spec. Gewicht 1,2 siedet bei 205—210° (Mirbanöl); es findet Verwendung in der Parfümerie; schweres, spec. Gewicht 1,19 siedet bei 210—220°, riecht fettartig und findet Verwendung zur Darstellung von rothen Anilinfarben, während das sehr schwere, spec. Gewicht 1,67, Siedepunkt bei 222—235°, hauptsächlich zur Darstellung blauer Farben dient.

Reines Nitrobenzol ist eine farblose (gewöhnlich jedoch schwach gelbe), ölige Flüssigkeit, die bei + 3° zu großen

Nadeln erstarrt und bei 205° siedet vom spec. Gewicht 1,209. Nitrobenzol hat einen dem Bittermandelöl ähnlichen Geruch, ist im Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether.

Ähnlich wie Mononitrobenzol werden auch Di- und Trinitrobenzol, Nitrotoluol u. dergleichen dargestellt, doch mit Ausnahme des Dinitrobenzols und Nitrotoluols,  $C_6H_4(NO_2)_2$ ,  $CH_3$ , welches letzteres immer mit Nitrobenzol zugleich dargestellt wird — da man für die Anilinfarben nie reines Benzol, sondern ein Gemisch von Benzol und Toluol verwendet — haben sie für uns hier wenig Bedeutung.

Durch reduzierende Substanzen werden diese Nitroverbindungen in die betreffenden Amidoverbindungen übergeführt z. B.



Auf diese Art entstehen Anilin,  $C_6H_5.NH_2$ , Toluidin,  $C_7H_7.NH_2$ , Xylidin,  $C_8H_9.NH_2$ , Cumidin,  $C_9H_{11}.NH_2$  und Gymbidin,  $C_{10}H_{13}.NH_2$ . Diese Stoffe finden sich alle in den sogen. Anilinölen und liefern das Material für die Anilinfarben. Von besonderer Wichtigkeit sind jedoch nur die beiden ersten.

### Anilin, $C_6H_5(NH_2)$ .

Anilin, auch Amidobenzol, Phenylamin, wurde zuerst 1826 von Unverdorben unter den Destillationsprodukten des Indigos aufgefunden und wegen der leichten Krystallisirbarkeit seiner Verbindungen „Krystallin“ genannt. Später, im Jahre 1833, fand es Runge in geringen Mengen im Steinkohlentheeröl und nannte es „Kyanol“. Fritzsche beobachtete 1841, daß die Anthranilsäure, wenn man sie destillirt und ebenso Isatin, mit concentrirter Kalilauge behandelt, ein Oel mit basischen Eigenschaften liefert; er gab ihm vom portugiesischen Namen des Indigos, anil, den Namen „Anilin“. Endlich im Jahr 1842 fand Binin, daß bei der Einwirkung von  $H_2S$  auf Nitrobenzol eine Basis entstehe, die er „Benzidam“ nannte. Erdmann und Hoffmann wiesen jedoch später nach, daß Krystallin, Kyanol, Benzidam und Anilin ein und derselbe Stoff sei und von dieser Zeit an blieb ihm denn auch der Name „Anilin“.

Dem Gesagten zu Folge läßt sich Anilin auf mannigfaltige Art darstellen, um es jedoch in größerer Menge zu beschaffen, gibt es nur eine Methode: die Reduktion des Nitrobenzols, die denn gegenwärtig auch ausschließlich angewendet wird.

<sup>1)</sup> Man findet sie ausführlich behandelt bei Versch pag. 94 oder Wierzinski pag. 27.



Diese Reduktion selbst wird nun durch verschiedene Mittel bewerkstelligt z. B. von Zinin durch  $H_2S$ , von Böhler durch eine Lösung von Arsenikflure in starker Kali- und Natronlauge, von Bohl durch Traubenzucker in Natronlösung, von Wagner durch Kupferoxydul-Ammoniak, während Kresmer, Scheurer-Kestner, Kefulé und Brimayer u. wieder andere Reduktionsmittel angeben.<sup>1)</sup> Das für die Praxis vortheilhafteste Verfahren ist jedoch immer noch das von Béchamp eingeführte.

Man bringt nach ihm<sup>2)</sup> in eine eiserne Retorte 200 Theile reine Eisenfeile, 8 Thl. concentrirte Essigsäure und nach und nach 100 Thl. Nitrobenzol und erwärmt mäßig unter steter Umrührung der Mischung. Das übergehende Rohanilin enthält noch Wasser und wird deshalb über Chlorcalcium rectificirt. Den Prozeß kann man, abgesehen von der Essigsäure, durch folgende Gleichung versinnbildlichen:  
 $C_6H_5 \cdot NO_2 + H_2O + Fe_2 = C_6H_5 \cdot NH_2 + Fe_2O_3$ .  
 Nitrobenzol. Anilin. Eisenoxyd.

Durch Auflösung des rectificirten Destillates in einer heißen alkoholischen Lösung von Oxalsäure, Umkrystallisiren des beim Erkalten sich ausscheidenden Salzes und Destillation desselben mit Kaliumhydroxyd, erhält man das reine Anilin.

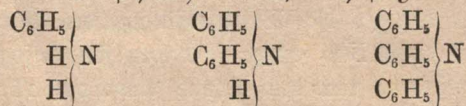
Reines Anilin ist eine wasserhelle, an der Luft aber sich röthende, stark lichtbrechende Flüssigkeit von aromatischem, an frischen Honig erinnernden Geruch und scharfem brennendem Geschmacke. Es ist in Wasser wenig löslich, mischt sich mit Alkohol und Aether, mit flüchtigen und fetten Oelen, löst Schwefel<sup>3)</sup>, Phosphor, Kampher, Colophonium, aber nicht Kopal oder Kautschuk, koagulirt Eiweiß, ist sehr flüchtig, siedet aber erst bei  $182^\circ$  und brennt mit leuchtender, rußender Flamme; bei  $-8^\circ$  erstarrt es, seine Dichte ist 1,0361.

Anilin bläut Lakmuspapier nicht, macht aber violettes Dahlienpapier grün und fällt aus Eisen-, Zink- und Aluminiumsalzen die Oxydhydrate, ebenso fällt es Quecksilber-, Jod- und Platinchloridlösungen. In Lösungen, selbst in sehr verdünnten — bis zu  $\frac{1}{250000}$  — ist Anilin nach G. Jacquemin leicht nachzuweisen. Versetzt man nämlich eine solche Lösung mit Chlorkalk und fügt einige Tropfen sehr verdünnter Schwefelammoniaklösung hinzu, so entsteht eine rosenrothe Färbung.

Dem Organismus gegenüber tritt Anilin als sehr heftig wirkendes Gift auf, selbst schon das Einathmen seiner Dämpfe ist gefährlich und erzeugt merkwürdiger Weise ähnliche Wirkungen wie Quecksilber.

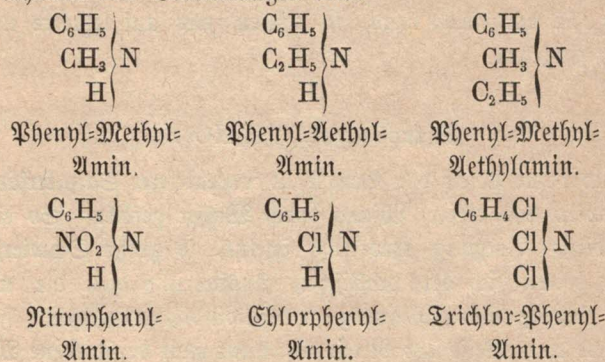
In Bezug auf seine Konstitution muß es als Ammo-

niak betrachtet werden, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Phenyl,  $C_6H_5$ , ersetzt ist, daher auch sein Name Phenylamin. Werden im Ammoniak auch noch die beiden andern Wasserstoffatome durch Phenyl ersetzt, so entsteht ähnlich Di- und Triphenylamin, nach folgenden Formeln:



Phenylamin. Diphenylamin. Triphenylamin.

Statt, daß diese Vertretung durch Phenyl allein geschieht, können auch andere Radikale und zwar von sehr verschiedener Natur wie Methyl,  $CH_3$ , Aethyl,  $C_2H_5$ , Nitryl,  $NO_2$ , oder auch die Elemente der Chlorgruppe für das zweite und dritte Atom Wasserstoff eintreten, und so erhalten wir Verbindungen wie:



Außer diesen Anilinverbindungen kennt man noch zahlreiche andere, welche jedoch gegenwärtig in der Farbenindustrie noch keine Verwendung finden, während die genannten für dieselbe sehr wichtig sind.

Seiner Zusammensetzung entsprechend, besitzt Anilin ebenso basische Eigenschaften, wie das Ammoniak und verbindet sich wie dieses mit Säuren zu Salzen.

Die Anilinsalze sind farb- und geruchlos, beim Liegen an der Luft werden sie aber bald grünlich grau, oder, falls sie, wie gewöhnlich, etwas Pseudotoluidinsalz beigemischt enthalten, rosenroth; sie krystallisiren sehr gut, sind im Wasser und Alkohol löslich und färben Fichtenholz intensiv gelb. Die für die Farbenindustrie wichtigsten Salze sind: das salzsaure, das schwefelsaure, das salpetersaure und das oxalsaure.

Salzsaures Anilin,  $C_6H_5(NH_2)HCl$ , läßt sich darstellen durch Sättigung von Anilin mit Salzsäure. Ueber Schwefelsäure getrocknet und sublimirt, erhält man es in farblosen Krystallnadeln, die sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich sind und einen salzig bitteren Geschmack besitzen.

Schwefelsaures Anilin,  $C_6H_5(H_2N)H_2SO_4$ , salpetersaures,  $C_6H_5(H_2N)HNO_3$ , und oxalsaures,

<sup>1)</sup> Vgl. Mierzinski, l. c. pag. 41.

<sup>2)</sup> Vgl. Versich, l. c. pag. 119.

<sup>3)</sup> Erhitzt man reines Anilin mit Schwefel, so nimmt es sehr große Mengen davon auf und scheidet beim Erkalten schöne Schwefelkrystalle aus.



$C_6H_5(H_2N)HCO_2$ , entstehen auf ähnliche Weise durch Zusammenbringen von Anilin mit Schwefel-, Salpeter- oder Oxalsäure.<sup>1)</sup>

### **Toluidin, $C_6H_4NH_2 \cdot CH_3$ .**

Toluidin, oder Amidotoluol wird auf ähnliche Weise vom Toluol abgeleitet, wie Anilin vom Benzol. Es krystallisirt rein in großen, farblosen Tafeln, riecht sehr ähnlich wie Anilin, schmeckt brennend scharf, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei  $45^\circ$ , siedet bei  $202^\circ$  und reagirt sehr schwach alkalisch. Seine Salze krystallisiren meist leicht und schön, das Oxalat ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich. Letztere Eigenschaft des Oxalates benutzte man, um Toluidin direkt aus den sogenannten Anilinölen darzustellen. Zu diesem Zwecke unterwirft man letztere einer fraktionirten Destillation, fängt das zwischen  $195-205^\circ$  übergehende Destillat gesondert auf, vermischt es mit einer Auflösung von Oxalsäure, erhitzt bis zum Sieden und kühlt unter beständigem Umrühren bis auf  $80^\circ$  ab, wodurch sich das schwer lösliche oxalsäure Toluidin als krystallinische Masse zu Boden setzt. Diese wird nun von der Flüssigkeit getrennt, zwischen Löschpapier getrocknet, in siedendem Weingeist gelöst und mit Ammoniak so lange versetzt bis die Lösung deutlich nach demselben riecht. Beim Erkalten erhält man dann das Toluidin in schönen Krystallen.

Neuere Untersuchungen zu Folge, die besonders von Couper und Rosenstiehl angestellt wurden, ist anzunehmen, daß Toluidin neben dem gewöhnlichen krystallisirbaren Toluidin noch ein chemisch gleich zusammengesetztes, nicht krystallisirbares, flüssiges Toluidin enthalte. Rosenstiehl nennt es Pseudotoluidin. Es besitzt denselben Geruch wie Toluidin, siedet bei  $192^\circ$  und ist eine für sich farblose, an der Luft aber sich bräunlich färbende Flüssigkeit.<sup>2)</sup>

Nachdem wir nun die wichtigsten Bestandtheile der käuflichen Anilinöle etwas näher betrachtet haben, können wir übergehen zur Bildung der Anilinfarben selbst.<sup>3)</sup>

Vor Allem ist hier wohl zu beachten, daß zur Darstellung der Anilinfarben nicht chemisch reines Anilin verwendet werden kann, sondern nur ein Gemisch von Anilin und seinen Homologen, namentlich Toluidin und Pseudotoluidin, wie es bei der Gewinnung von Rohanilin aus Steinkohlentheer erhalten wird. Weil aber eine kleinere oder größere Menge

des einen oder andern der genannten Stoffe den Farbenton bedeutend ändert, so pflegt man sich schon bei der Destillation der Theeröle das richtige Verhältniß zwischen Benzol und Toluol zu sichern, indem man die zwischen  $60-100^\circ$  siedenden Oele und jene zwischen  $100-150^\circ$  getrennt auffängt und getrennt in Anilin verwandelt. Dadurch bewirkt man, daß in dem erstern Antheil das Anilin, im letztern das Toluidin vorherrscht, worauf man durch Mischen beider Produkte ein für die Darstellung der verschiedenen Farben taugliches Produkt erhält.

Schon im Jahre 1834, wie Runge sein Kyanol, Blauöl, im Steinkohlentheer entdeckte und ihm wegen seiner Eigenschaft mit Chlorkalk zusammengebracht, sofort eine intensiv blaue Farbe zu bilden, diesen Namen gab, machte er den Vorschlag diese Verbindung zur fabrikmäßigen Darstellung von Farben zu benutzen. Doch es dauerte bis 1856 bis es dem englischen Chemiker Perkin endlich gelang aus dem Anilin einen in der Industrie verwendbaren Farbstoff, das Mauvein, darzustellen. Die außerordentliche Schönheit und Ausgiebigkeit dieses Farbstoffes erregte mit Recht die Aufmerksamkeit der Chemiker, und eine große Zahl derselben beschäftigte sich in der Folge mit Versuchen aus Theerfarbstoffe zu gewinnen. Diese Versuche wurden denn auch durch glänzende Erfolge gekrönt. Hoffmann entdeckte 1858 das Fuchsin, welches als die eigentliche Basis der Anilinfarben angesehen werden kann und schon 1859 fabrikmäßig dargestellt wurde. 1861 stellte Girard und de Laire das Anilinblau und 1863 Guisebe das Aniligrün dar.

Auf der Weltausstellung von Paris 1867 wurden bereits von englischen, französischen und deutschen Fabriken prachtvolle Proben von Aniligrün, Anilinblau, Anilinviolett, Anilinpurpur, Anilingelb, Anilinorange, Anilinschwarz, Anilingrau u. ausgestellt und seitdem ist diese Industrie keineswegs zurückgegangen, sondern wird fast täglich durch neue Entdeckungen bereichert, so daß gegenwärtig die Zahl der Farbstoffe, beziehungsweise der Farbensüancen, welche aus Anilin dargestellt werden, eine ungemein große ist. Die chemische Zusammensetzung mancher dieser Farbstoffe ist genau bekannt, andere wieder kennt man nur im Allgemeinen als Farbstoffe. Wir wollen hier einige der wichtigsten, vom „Fuchsin“ ausgehend, etwas näher betrachten.

Wird ein Atom Anilin gleichzeitig mit zwei Atomen Toluidin der Oxydation unterworfen, so verbinden sich die Radikale Phenyl und Toluyl mit dem in der ursprünglichen Verbindung vorhandenen Stickstoff, unter Ausscheidung von Wasser, zu einer neuen dreierwerthigen basischen Verbindung

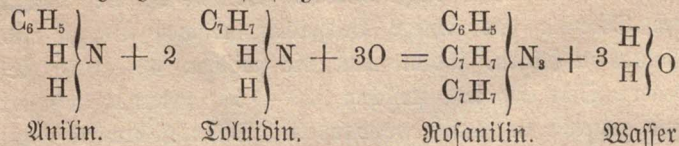
<sup>1)</sup> Ausführlicheres über diese Salze findet man bei Versh., l. c. pag. 33.

<sup>2)</sup> Sieh! Natur und Offenbarung XXIII. pag. 405.

<sup>3)</sup> ibid. XII. pag. 251. ff.



nach dem Typus Ammoniak, die man Rosanilin nennt. Der Vorgang dabei ist folgender:



Rosanilin, oder eigentlich genauer: Phenylamin-Ditoluylamin,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_7\text{H}_5)_2\text{H}_3\text{N}_3$ , ist nun der Körper, welchen nicht bloß die meisten rothen Farbstoffe, sondern auch manche andere als Basis enthalten.

Rein erhält man das Rosanilin wenn man ein Salz desselben z. B. essigsaures Rosanilin mit Aetzalkalilauge zersetzt:

$$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2 + \text{KHO} = \text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{KH}_3\text{O}_2$$

Es bildet farblose Tafeln, ist schwer in Wasser, leicht dagegen und mit dunkelrother Farbe in Alkohol löslich; in Aether ist es unlöslich. An der Luft färbt es sich bald roth und gibt beim Erhitzen Anilin und eine kohlige Masse. Wie die Amine aus welchen es hervorgeht, ist es selbst eine kräftige dreierwerthige Basis, hat aber die merkwürdige Eigenschaft mit einem Atome einer einwerthigen Säure viel beständigere Salze zu bilden als mit drei Atomen derselben. Die Salze des Rosanilins krystallisiren sehr leicht, sind sehr beständig und in Wasser und Alkohol löslich; im durchfallenden Lichte erscheinen sie roth, im reflektirten aber grün metallisch glänzend, wie die Flügeldecken der Canthariden. Die verschiedenen Salze des Rosanilins sind es nun die als rothe Anilinfarben in den Handel kommen.

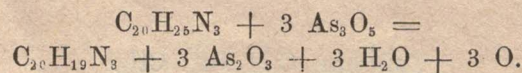
Was die Entstehung der verschiedenen Rosanilinsalze, somit der Farben selbst, anlangt, so geht, wie Gottlieb richtig bemerkt,<sup>1)</sup> schon aus der Natur der im Rosanilin enthaltenen Radikale hervor, daß bei der Darstellung solche Mittel angewendet werden müssen, welche dem Phenyl und Benzyl Wasserstoff entziehen. Diese sind aber theils oxydirende Körper, wie Superoxyde mit Schwefelsäure, salpetersaures Quecksilberoxyd, Quecksilber, Kupferoxyd, Antimon- und Arsensäure u. dgl., oder dann Körper, welche leicht unter Bildung von Salzsäure Chlor abgeben, wie Chlorkohlenstoff, Quecksilber-, Zinn-, Antimonchlorid etc.<sup>2)</sup>

Diese zahlreichen Oxydationsmittel haben jedoch fast nur theoretisches Interesse, indem die Oxydation der Anilinöle in der Praxis fast ausschließlich mittelst Arsensäure bewirkt wird. Man erhitzt zu diesem Zwecke syrupdicke Arsensäure mit Anilinöl unter steter Umrührung bis auf 180—190°.

<sup>1)</sup> Gottlieb, Lehrb. der reinen und technischen Chemie. (Braunschweig, 1868.) pag. 689.

<sup>2)</sup> Siehe die verschiedenen Methoden ausführlich bei Berzeli u. c. pag. 151 und Wierzinski pag. 131.

Es bildet sich arsensaures Anilin und Toluidin, welche unter theilweiser Reduktion der Arsensäure zu arseniger Säure in arsensaures Rosanilin übergehen:



Beim Erkalten erstarrt das Produkt zu einer festen bronzefarbenen Substanz, der sog. Fuchsin-schmelze, die pulverisirt durch Auslöchen und Filtriren von den anhaftenden, besonders harzartigen Substanzen gereinigt, früher als Fuchsin in den Handel kam. Gegenwärtig jedoch ist das Fuchsin des Handels in Deutschland und der Schweiz einfach salzsaures Rosanilin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ . Man erhält es, indem man Fuchsin-schmelze mit Kochsalz versetzt und einige Zeit mit dem fünffachen Gewichte Wasser zum Sieden erwärmt. Das arsensaure Rosanilin setzt sich dabei in einfach salzsaures Rosanilin und arsen-, sowie arsenigsaures Natron um.

Fuchsin ist in Wasser schwierig, in Alkohol leicht löslich, in Aether dagegen ganz unlöslich. Die Lösung zeigt eine prachtvoll purpurrothe Farbe. Es krystallisirt sehr leicht in herrlichen rhombischen Krystallen. Aus einer wässrigen Lösung läßt sich Fuchsin durch Kochsalz oder salpetersaures Natron fast vollständig niederschlagen.

Da das durch Oxydation mittelst Arsensäure dargestellte Fuchsin immer Spuren von Arsen zeigt, folglich giftig ist, so geht man bei der Darstellung von rothen Anilinfarben bisweilen auf die ältern Oxydationsmittel zurück, so namentlich auf Quecksilber. Man kocht nach dieser Methode eine Auflösung eines Quecksilbersalzes, gewöhnlich salpetersaures Quecksilberoxydul mit einer überschüssigen Menge Anilinöl. Es findet dann eine Reduktion des Quecksilbersalzes statt und Quecksilber scheidet sich in metallischer Form aus, das Anilin wird oxydirt und salpetersaures Rosanilin gebildet, welches aus der Lösung durch Versetzen derselben mit Kochsalz ausgeschieden werden kann. Salpetersaures Rosanilin kommt im Handel als Azalein vor und wird als rother Farbstoff häufig verwendet.<sup>1)</sup>

Neben diesen beiden Rosanilinfarben finden in der Farbentechnik noch besondere Verwendung das gerbsaure, das essigsaure — Rosein — und das schwefelsaure — Diamantfuchsin.

Alle Rosanilinsalze zeichnen sich aus durch große Beständigkeit und ein außerordentlich großes Farbvermögen. Eine Lösung von  $\frac{1}{100}$  mgr. in einem Liter Wasser ist in starker

<sup>1)</sup> Couper ist es gelungen das Anilinöl zu oxydiren mit Umgehung des giftigen Arsens und des köstlichen Quecksilbers. Er erhitzt einfach Nitrobenzol mit Salzsäure und Eisen. Dieser Methode gehört wegen ihrer Einfachheit und Billigkeit jedenfalls die Zukunft.



Schicht deutlich roth und färbt noch einen Seidenfaden. 1 kgr. Fuchsin reicht hin zum Färben von 200 kgr. Wolle. Nach Dammer<sup>1)</sup> entfärben kaustische und kohlen saure Alkalien die Rosanilinsalze, Säuren dagegen stellen die Farbe wieder her; Zinnchlorür entfärbt die Lösungen in der Kälte und färbt sie in der Hitze weinhefenroth, unterschwefeligsaureres Natron verändert die rothe Farbe in Rothviolett, Chlor färbt anfänglich blau und zerstört dann die Farbe, auch Chlorkalk und übermangansaures Kali zerstören den Farbstoff. Beim Erhitzen gibt Rosanilin und seine Salze Ammoniak, Anilin und eine kohlige Masse.

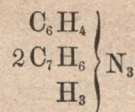
Die verschiedenen Farbentöne des Fuchsin verdanke ihre Entstehung dem Verhältnisse, in welchem Anilin, Toluidin und Pseudotoluidin (welch letzteres eine dem Rosanilin isomere und ähnliche Base das Pseudorosanilin bildet) in den Anilinderivaten vorkommen. Man muß daher bei der Darstellung der verschiedenen Farbensüancen auf dieses Verhältniß ein besonderes Gewicht legen.

Werden die Rosanilinsalze mit kräftigen Reduktionsmitteln zusammengebracht z. B. mit Schwefelammonium, oder mit Wasserstoff im Entstehungsmomente, so nehmen sie zwei Atome Wasserstoff auf und verwandeln sich in die farblosen Salze des Leukanilins (Weissanilin),  $C_{20}H_{18}N_3$ , einer dreisäurigen Base, die durch Oxydation sehr leicht wieder in Rosanilin übergeführt werden kann. Das Leukanilin bildet farblose Nadeln ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol und schmilzt beim Erhitzen zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Es wird in der Farbentechnik verwendet um weiße Muster auf Geweben, die mit Anilinfarben gefärbt sind, darzustellen, indem man auf die betreffenden Stellen des Gewebes Zinkstaub aufstreut, durch welchen bei Gegenwart von Säuren die Reduktion zu Leukanilin in kurzer Zeit erfolgt.

Die beim Auslaugen der Fuchsin schmelze bleibenden harzartigen Rückstände enthalten einige neue Basen, die dem Rosanilin ähnlich sind und ebenfalls herrliche Farben liefern. Wir können sie hier nur aufzählen. Violanilin,  $C_{18}H_{15}N_3$ , Mauvanilin,  $C_{19}H_{17}N_3$ , Chrysotoluidin,  $C_{21}H_{21}N_3$  und Chrysanilin,  $C_{20}H_{17}N_3$ .

Violanilinsalze sind nur in Alkohol löslich und färben dunkelblau mit violetter Reflex; die Mauveinsalze lösen sich in Wasser und geben eine prachtvolle violette Farbe; die beiden letzten Basen endlich liefern wie ihr Name schon sagt goldgelbe Farben.

Dem Rosanilin kommt nach neuern Untersuchungen<sup>2)</sup> folgende Konstitutionsformel zu:



Es lassen sich darin die drei mit Stickstoff verbundenen Wasserstoffatome durch einwerthige Radikale z. B. durch Phenyl, Methyl, Aethyl, Amyl u. ersetzen und so erhalten wir sehr zahlreiche Rosanilinderivate, von denen wir die wichtigsten kurz andeuten wollen.

Erhitzt man ein Rosanilinsalz mit Anilin auf 180–190°, so entstehen unter Abgabe von Ammoniak die Phenylrosanilinsalze und zwar je nach der Dauer der Einwirkung: Monophenylrosanilin,  $C_{20}H_{16} \cdot C_6H_5 \cdot H_2N_3$ , Diphenylrosanilin,  $C_{20}H_{16} \cdot (C_6H_5)_2 \cdot H_2N_3$ , oder Triphenylrosanilin,  $C_{20}H_{16} \cdot (C_6H_5)_3 \cdot H_2N_3$ .

Die Salze des erstern sind rothviolett, die des zweiten blauviolett, die des Triphenylrosanilin, welches die wichtigste der drei Basen ist, sind blau.

Reines Triphenylrosanilin ist eine bei 100° schmelzende, vollkommen amorphe Masse von dunkelblauer Färbung. Ihre Verbindungen bilden sämmtlich gut krystallisirte Salze, von welchen das chlornasserstoffsäure das gebräuchlichste ist und unter dem Namen Anilinblau in den Handel kommt. Triphenylrosanilin kann auch durch Behandlung von Diphenylrosanilin mit kochender Salzsäure gewonnen werden, es verhält sich ganz ähnlich wie Rosanilin, bildet sogar durch Reduktion Triphenylleukanilin,  $C_{20}H_{18} \cdot (C_6H_5)_3 \cdot N_3$ .

Um mit Triphenylrosanilin ein tieferes Blau zu erhalten, mischt man es noch mit Säuren aus dem Reiche der Fettsäuren z. B. mit Ameisen-, Essig- oder Fettsäure und erhält so Farben, die als Bleu de Lyon, Violet impérial u. in den Handel kommen.

Statt jedoch die H-Atome des Rosanilins durch Phenyl zu ersetzen, ersetzt man sie gegenwärtig durch die leichter zu beschaffenden Radikale Methyl und Aethyl und erhält so billigere und theilweise noch prachtvollere Farben. Die Substitution selbst erfolgt auf ähnliche Weise wie durch Phenyl. Man erhitzt Rosanilin mit den Jodüren oder Bromüren von Aethyl, Methyl, und Amyl bei Gegenwart von Aethyl- oder Methylalkohol. Je nach dem Mengenverhältnisse und der Dauer der Einwirkung entsteht auch hier Mono-, Di- oder Triäthylrosanilin u. Die Basen können rein erhalten werden, wenn ihre Jodverbindungen durch Natronlauge zersetzt werden.

Die Methyl- und Aethylrosaniline liefern violette Salze, das gewöhnlichste derselben ist salzsaures Triäthylrosanilin,  $C_{20}H_{16} \cdot (C_2H_5)_3 \cdot N_3 \cdot 2HCl$ , das als Anilinviolett in den Handel kommt. Es bildet eine schwach krystallinische, tief goldgelb glänzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol mit prachtvoll blauvioletter Farbe lösliche Masse.

<sup>1)</sup> Dammer, l. c. pag. 67.

<sup>2)</sup> Vgl. G. und O. Fischer in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 1875, pag. 891.



Im Großen stellt man es dar durch Erhitzen von Fuchsin mit Jodäthyl (oder Jodmethyle) und Alkohol in gutgeschlossenen Gefäßen. Die so erhaltene Lösung wird dann mit kohlen-saurem Natron und Wasser behandelt, wobei sich Jodnatrium bildet, und durch Knetten mit Wasser gereinigt.

Bei der Fabrikation von Methylviolett bildet sich immer noch eine gewisse Menge eines prachtvoll grünen Farbstoffes, das Jodgrün,  $C_{20}H_{23}N_3OJ_2$ , das in jüngster Zeit wohl alle grünen Anilinfarben verdrängt hat. Durch gehörige Regulirung des Processes bei der Darstellung des Methylviolett hat man es in der Hand vorzüglich dieses oder dann das Jodgrün zu erzeugen. Für die Bildung von Jodgrün ist neben Zusatz von etwas Soda und Wasser besonders längeres Erhitzen der Masse unter starkem Drucke günstig. Nachdem dann die Flüssigkeit durch Zusatz von Kochsalz und Soda vom Violett völlig befreit ist, wird sie mit Pikrinsäure versetzt, wodurch sich sofort ein prachtvoller grüner Niederschlag von pikrinsaurem Jodgrün bildet, der in den Handel kommt. Er ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und krystallisirt in gelbgrünen, metallisch kupferfarben glänzenden Prismen.

Außer den hier genannten Anilinfarben kennt man noch manche andere und besonders zahllose Nuancen der einzelnen Farben. Es würde uns hier zu weit führen sie auch nur dem Namen nach aufzuführen, nur einige wenige mögen noch kurz genannt werden.

Anilinpurpur erhält man durch Behandlung einer verdünnten schwefelsauren Lösung des Anilinöls mit Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali in der Kälte. Der entstehende Niederschlag muß auf sehr umständlichen Wegen gereinigt werden und enthält eine dem Rosanilin ähnliche Base, Mauvein,  $C_{11}H_{14}N_4$ . Entdeckt wurde der Farbstoff 1856 von Perkin in London und war die erste Anilinfarbe, die in den Handel kam.

Ein Anilingrün (Aldehydgrün) entdeckte 1863 Eusebe. Es bildet sich, wenn Aldehyd auf Rosanilin, welches in Schwefelsäure gelöst ist, einwirkt.

Anilinbraun oder Savannabrown erhält man beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Anilinviolett.

Emeraldin oder Azurin entsteht durch Oxydation eines Anilinsalzes. Die Oxydation kann selbst schon durch den Sauerstoff der Luft nach und nach bewirkt werden, es scheiden sich in diesem Falle an den Rändern der Gefäße blaugrüne Ausblühungen von Emeraldin ab. Gewöhnlich jedoch bewirkt man die Oxydation durch kleine Mengen eines kräftigen Oxydationsmittels z. B. indem man chlorsaures Kali oder Chlorsäure auf salzsaures Anilin, oder Eisenchlorid auf salpetersaures Anilin wirken läßt. Es bildet sich so ein in Wasser, Alkohol und Alkalien unlöslicher Niederschlag von grüner

Farbe, welche durch schwache Säuren noch herrlicher grün erhalten werden kann, während man vermittelst Alkalien die Farbe in allen möglichen Nuancen zwischen blaugrün und reinem Blau darzustellen vermag. Besonders leicht läßt sich das Grün nuanciren, wenn man der Farblösung eine geringe Menge eines Kupfersalzes beifügt.<sup>1)</sup> Diese Salze haben die Eigenschaft die betreffenden Farben sehr dunkel zu machen, so daß man im Stande ist, vermittelst der Anilinsalze selbst schwarz zu färben.

Das Anilinschwarz des Handels ist im Wesentlichen ein Gemisch aus einem Anilinsalze, chlorsaurem Kali und einem Kupfersalze. Obgleich dieses Handelsprodukt ein sehr schönes Schwarz liefern kann, ist es im Allgemeinen doch nicht zu empfehlen, indem die Farbe, wenn sie schon längere Zeit bereitet war, nicht mehr die Kraft hat den ganzen zu färbenden Stoff gehörig zu durchdringen. Man bereitet das Anilinschwarz deshalb am besten selbst, unmittelbar vor dem Gebrauch. Hierzu gibt es denn auch manigfaltige Vorschriften. Eine der am häufigsten angewendeten ist folgende. Man bedruckt den zu färbenden Stoff mit einer Mischung von salzsaurem Anilin, chlorsaurem Kali, Schwefelkupfer und Salmiak und setzt ihn in einem feuchten warmen Raume der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes aus. Die Farbe erscheint alsdann tief schwarz.

Ein besonderer Vorzug dieses Anilinschwarzes ist, daß es sehr beständig und als vollkommen unlöslich, von den damit bedruckten Stoffen auf keine Weise zu entfernen ist. Säuren machen es zwar grün, doch Alkalien stellen die schwarze Farbe wieder her.

Neuern Untersuchungen zu Folge soll Anilinschwarz eine Basis, Migranilin,  $C_{12}H_{10}N_2$ , enthalten, ein Umstand, der hoffen läßt, daß sich daraus mit der Zeit auch noch andere Farben gewinnen lassen werden. Gegenwärtig schon findet Emeraldin und Anilinschwarz in der Färberei und Druckerei die ausgedehnteste Verwendung.

Neben den genannten Anilinfarben gibt es, wie gesagt, noch zahlreiche andere, die wir übergehen; es sei hier nur noch bemerkt, daß auch andere Basen der Anilinreihe ähnliche Farben liefern, so namentlich Toluidin. Doch ist es auch hier, wie bei den eigentlichen Anilinfarben, nicht eine einzige Base, die die Farbe liefert, sondern ein Gemisch aus wenigstens zweien. So enthält Toluidin, wie Coupier und Rosenstiehl nachwiesen, eine zweite chemisch gleichzusammengesetzte, nicht krystallisirbare, flüssige Basis, das Pseudotoluidin. Dieses bildet mit Toluidin das Toluolroth, einen vom Anilinroth ganz verschiedenen Farbstoff.

Auch bei der Darstellung des Fuchsin spielt Pseudoto-

<sup>1)</sup> Vgl. Mierzinski l. c. pag. 212.



luidin eine wichtige Rolle und es ist eigentlich neben Anilin das Hauptagens. Denn während z. B. ein Gemisch aus Anilin und Toluidin nur 25% Fuchsin liefert, erhält man aus Anilin und Pseudotoluidin 50%. Aehnlich ist das Verhältniß bei Anilinschwarz, ja reines Toluidin ist sogar mit Anilin nicht im Stande das Schwarz zu bilden.

Da, dem Gesagten zu Folge, die 3 Basen Anilin, Toluidin und Pseudotoluidin für die Anilinfarbenfabrikation die wichtigsten sind, so dürfte ein Verfahren sie aus einer Mischung leicht zu erkennen nicht ohne Interesse sein.

Anilin gibt<sup>1)</sup> beim Schütteln seiner ätherischen Lösung mit Wasser, unter Zusatz von etwas Chlorkalklösung, ohne daß die beiden andern Alkaloide störend wirken, eine intensiv blaue Färbung, welche an das Wasser übergeht.

Pseudotoluidin gibt bei derselben Behandlung, ebenfalls ohne Störung der beiden andern Anilinbasen, eine ätherische Flüssigkeit, die beim Schütteln mit schwach angesäuertem Wasser eine prächtige violette Färbung annimmt.

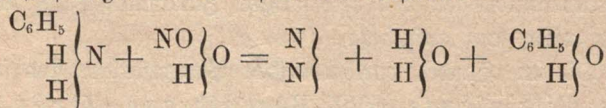
Das eigentliche Toluidin endlich gibt mit Chlorkalk nur negative Resultate, jedoch in concentrirter Chlorfreier Schwefelsäure gelöst bei gewöhnlicher Temperatur mit Salpetersäure eine intensiv blaue Färbung, die allmählig in Violett und zuletzt in Roth übergeht. Weder Anilin noch Pseudotoluidin gibt bei Ausführung dieser Reaction, wenn kein Chlor zugegen ist, eine Färbung. Enthält Anilin nur Spuren von Toluidin, so erscheint bei letzterer Prüfung die Färbung nicht blau, sondern blutroth und in violett übergehend, und durchläuft, der vorhandenen Menge des Toluidins entsprechend, alle Zwischentöne.

Schließlich sei noch bemerkt, daß nach Ziegler das Anilinroth- und Violett auch in der Natur fertig gebildet vorkommen. Der im Mittelmeer und an der portugiesischen Küste lebende Seehase (*Aplysia depilans* L.) sondert in einem unter seinen Mantellappen liegenden blasenartigen Organ ein flüssiges Anilinroth und Anilinviolett von hohem Concentrationsgrade ab und bedient sich seiner als Vertheidigungswaffe, indem beim Ausspritzen desselben das Wasser sich trübt und vergiftet wird. Ein Thier kann bis zu 2 grm. trockner Farbe liefern. Es wäre also auch möglich den Farbstoff für technische Zwecke zu sammeln, wenn dieses gegenüber der künstlichen Darstellung lohnend wäre.

Auch beim Roth- und Blauwerden von Speisen („blutendes Brot“ u.), welches auf einem durch Vibriren vermittelnden Fäulnißprozeß der Proteinkörper beruht, bilden sich nach Damm er<sup>2)</sup> Anilinfarben.

## Phenylfarbstoffe.

Bei der trocknen Destillation des Steinkohlentheeres geht bei 150—200° das sog. schwere Steinkohlentheeröl über, welches als Steinkohlentkresot oder rohe Carbonsäure in den Handel kommt, und hauptsächlich aus Carbonsäure (Phenol, Phenylsäure), besteht. Nach Kekulé ist Carbonsäure ein Hydroxylderivat des Benzols und deshalb ihre Formel  $C_6H_5.OH$ . Sie läßt sich auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin darstellen:



Im Großen wird sie jedoch ausschließlich durch fraktionierte Destillation des Theeres gewonnen und von den anhaftenden, sehr schwer zu entfernenden, Körpern auf sehr umständlichen Wegen gereinigt.<sup>1)</sup>

Die so erhaltene reine Carbonsäure bildet farblose, glänzende Nadeln, riecht eigenthümlich, schwach kresotartig, schmeckt brennend ägend und zieht auf der Haut Blasen. Sie schmilzt bei 35—40° zu einer farblosen Flüssigkeit, erstarrt bei — 36° und siedet bei 185°; an der Luft nimmt sie eine schwachrothe Farbe an und zerfließt langsam. In Wasser ist sie wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol, Aether und Essigsäure. Für Pflanzen und Thiere ist sie ein sehr heftiges Gift, aber auch ein ausgezeichnetes antiseptisches Mittel, indem sie sich mit thierischen Substanzen chemisch verbindet oder die Fäulnißkeime tödtet.

Durch Einwirken von Kohlensäure auf Phenolnatrium entsteht die Salicylsäure ( $C_7H_5O_3$ ), welche die antiseptische Wirkung der Carbonsäure beibehalten hat, aber nicht giftig ist und deshalb statt Carbonsäure vorzüglich zur Conservirung von Lebensmitteln gebraucht wird.<sup>2)</sup>

Wird Carbonsäure mit Eisenchlorid zusammengebracht, so färbt sie sich vorübergehend violett, ebenso nach einiger Zeit mit Ammoniakflüssigkeit, während ein mit Salzsäure befeuchteter Span durch sie eine blaue Farbe annimmt.<sup>3)</sup> Mit Basen bildet sie sehr leicht lösliche Salze.

<sup>1)</sup> Vgl. Mierzinski, l. c. pag. 435.

<sup>2)</sup> Vgl. Beilage z. „Chemiker Zeitung“, Nr. 14., Jahrg. 1878.

<sup>3)</sup> Ein sehr einfaches Mittel Carbonsäure nachzuweisen, gibt G. Hoffmann in der Pharm. Zeitung XXIV. 173 an. Bringt man nämlich in ein kleines Reagensgläschen gleiche Theile reiner concentrirter Schwefelsäure und der zu untersuchenden Flüssigkeit und läßt einige Körnchen Salpeter hineinfallen, so bringt jedes Salpeterpartikeln augenblicklich violette Streifen hervor.

<sup>1)</sup> Jahrb. der Grönd. VI. pag. 379.

<sup>2)</sup> Vgl. Damm er, l. c. pag. 70.



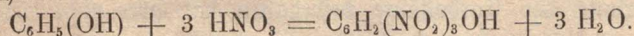
Die Carbonsäure findet eine sehr ausgedehnte Verwendung in den Gewerben, in der Medizin, als Desinfektionsmittel u.; uns beschäftigt hier nur ihre Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen. Haben diese Farben auch nicht die Bedeutung der Anilinfarben, so kommt ihnen doch immerhin eine große Bedeutung zu und allem Anscheine nach dürften sie in nicht zu ferner Zukunft eine noch größere erhalten. Während die Phenylfarben in manchen physikalischen Eigenschaften mit den Anilinfarben übereinstimmen, weichen sie in chemischer Beziehung stark von diesen ab. Die Anilinfarben sind immer basischer Natur; die Phenylfarben dagegen sind Säurenverbindungen und ihre nähere Zusammensetzung noch immer nicht ganz aufgehehlt.

Die im Handel vorkommenden Phenylfarben sind folgende: Pikrinsäure (gelb), Phenylbraun, Grénat soluble (braun), Corallin (scharlachroth) und Azulin (blau). Ihre Bildung ist jener der Anilinfarben ähnlich.

Im Phenol können nämlich die Wasserstoffatome des Benzolkernes, wie im Benzol selbst, durch: Cl, Br, J, sowie durch NO<sub>2</sub> ersetzt werden; es entstehen auf diese Weise eine Menge Substitutionsprodukte, von denen jedoch das wichtigste ist:

### Pikrinsäure, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH,

auch Kohlenstickstoffsäure, Welter'sches Bitter oder Trinitrophenol genannt. Sie entsteht bei längerer Behandlung von Phenol, Salicin, Indigo, Salicylsäure, Aloë oder Benzoeharz, von Seide, Wolle, u. mit Salpetersäure und wird gegenwärtig wohl ausschließlich aus Carbonsäure dargestellt. Folgende Formel mag den Vorgang veranschaulichen:



Für die Darstellung im Großen gibt es verschiedene Vorschriften; wir wollen hier ein Verfahren angeben, das am 11. April 1878 das engl. Patent erhielt. „Zu einer genügenden Quantität Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,420 fügt man so viel gelöschten Kalk, als die Säure lösen kann. Zu dieser Lösung von Calciumnitrat, die gegen 30 % freier Säure enthält, fügt man etwa die Hälfte ihres Gewichtes Carbonsäure hinzu und läßt die Mischung 12–20 Stunden ungestört stehen, worauf sie langsam erhitzt wird. Während die Mischung ungestört steht, bildet sich Mono-Nitrophenol, welches durch das darauf folgende Erhitzen in Tri-Nitrophenol verwandelt wird, welches mit dem Kalk Calciumpikrat bildet. Durch Hinzufügen von Salzsäure wird die Pikrinsäure niedergeschlagen. Der Niederschlag wird gesammelt und in kochendem Wasser gelöst, aus welcher Lösung sich die

Pikrinsäure beim Abkühlen in Krystallen abscheidet. Die Lösung enthält jedoch dann immer noch eine gewisse Menge Pikrinsäure, und benutzt man sie deshalb zum Lösen des nächsten Pikrinsäure-Niederschlags...“<sup>1)</sup>

Reine Pikrinsäure krystallisiert in schön goldgelb glänzenden, nadelförmigen Krystallen, die im kalten Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Benzol, concentrirter Schwefel- und Salpetersäure leicht löslich sind, sie schmilzt bei 122,5°, sublimiert bei vorsichtigem, verpufft bei schnellem Erhitzen. Die wässrige Lösung ist eine stark saure Flüssigkeit von intensiv bitterem Geschmacke (daher der Name „Pikrinsäure“); für den thierischen Organismus ist die Säure ein äußerst heftiges Gift. Mit Basen liefert sie meist krystallisirbare, gelbe oder rothgelbe Salze, die beim Erhitzen heftig explo-diren und deshalb häufig zu pyrotechnischen Präparaten Verwendung finden.<sup>2)</sup> Pikrinsäure färbt Seide und Wolle, aber nicht vegetabilische Faser, intensiv und dauernd gelb. Sie wird deshalb sehr häufig allein zum Gelbfärben oder mit andern Farbstoffen, besonders Indigo, gemengt zum Grünfärben für Seide und Wolle benutzt.

Die im Handel vorkommende ist jedoch oft durch Zusatz von Zucker, Oxalsäure, Salpeter, Glaubersalz u. verfälscht. Als Reagens für Pikrinsäure gibt Lea eine Lösung von Kupfer-vitriol mit Ammoniak an; sie bildet damit einen grünen Niederschlag.

### Phenylbraun (Phénicienne)

entsteht bei Einwirkung von Salpeter- und Schwefelsäure auf Phenylsäure und ist keine constante Verbindung, sondern ein Gemenge von gelbem Dinitrophenol und einem amorphen braunen Farbstoff, der wahrscheinlich durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Dinitrophenol entsteht. Das Phenylbraun hatte früher, besonders in der Wollfärberei, eine bedeutende Anwendung, da es sich zwischen Granatbraun und Rothbraun in allen Nuancen des sog. Havanna abtufen läßt. Weil es sich aber bisweilen explosiv zeigte, wird es gegenwärtig weniger angewendet.

### Grénat soluble

des Handels ist eigentlich isopurpur-saures Ammon. Es wird dargestellt durch Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure und durch Versetzen des so erhaltenen isopurpur-sauren Kalis (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>K) mit einer Salmiaklösung. Das

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung III., pag. 198.

<sup>2)</sup> Sieh' Natur und Offenbarung XXIII., pag. 408. An-merkung.



isopurpursäure Ammon dient zum Braunfärben und ist in Bezug auf percentische Zusammensetzung identisch mit dem früher als Murexid angewendeten rothen Farbstoffe.

### Corallin, Päonin und Azulin.<sup>1)</sup>

Wird nach Kolbe Phenol mit Oxal- und Schwefelsäure erhitzt, so bildet sich gelbes Corallin oder Aurin. Es wird benutzt für Seide und mit Albumin vorbereitete Baumwolle und liefert eine prächtige Orangefarbe und morgenrothe Farbtöne.

Wird Aurin mit ungefähr 3 Theilen Ammoniak bei 3 Stunden lang auf 150° erhitzt, so bildet sich beim Erkalten eine dicke Flüssigkeit mit goldartigem carmoisinrothen Reflex von äußerster Schönheit. Durch Salzsäure wird aus dieser Flüssigkeit das rothe Corallin oder Päonin abgeschieden, eine in Wasser fast unlösliche, in Ammoniak und Kalilauge aber mit prachtvoller rother Farbe leicht lösliche Masse. Seiner Unbeständigkeit und der Schwierigkeit wegen, es auf Stoffe zu bringen, hat es jedoch bis jetzt noch keine bedeutende Verwendung gefunden.

Erhitzt man 5 Theile Corallin mehrere Tage lang mit 8 Theilen Anilin in geschlossenen Gefäßen bis nahe zum Siedepunkte des Anilins, so erhält man schließlich, nach einem höchst schwierigen Reinigungsprozeß ein goldglänzendes amorphes Pulver — Azulin —, welches eine sehr schöne blaue Lösung gibt, aber als Farbstoff ebenfalls noch keine große Verwendung findet.

Außer den eben genannten Farbstoffen lassen sich noch manche andere aus Phenol darstellen; so schön diese Farben aber immer auch sind, es hängt ihnen doch Allen ein großer Fehler an, sie sind sämmtlich nur höchst wenig beständig und ändern sich, dem Lichte ausgesetzt, sehr rasch. Es ist jedoch gegründete Hoffnung vorhanden, daß es noch gelingen wird der Phenylsäure einen reichen und beständigen Farbenschmuck zu entziehen.

## Naphthalinfarbstoffe.

Naphthalin,  $C_{10}H_8$ , der Ausgangspunkt der Naphthalinfarben, entsteht neben Styrolen,  $C_8H_8$ , wenn Benzol,  $C_6H_6$ , Aethylen,  $C_2H_4$ , und Acetylen,  $C_2H_2$ , bei hoher Temperatur auf einander wirken. Es findet sich daher unter den Destillationsprodukten des Steinkohlentheeres in reichlicher Menge und geht über bei einer Temperatur von 200—215°.

Es bildet beim Abkühlen eine butterähnliche, krystallinische Masse, durch welch letztern Umstand auch die Schwerflüssigkeit

des Theeres bedingt ist. Das so erhaltene, von der Mutterlauge abgezogene Rohnaphthalin wird durch Pressen, Waschen mit Schwefelsäure, Natronlauge und Wasser und schließlich durch Destillation gereinigt und kommt dann als Naphthalin in Stangenform oder in Stücken in den Handel.

Reines Naphthalin bildet farblose, fettglänzende, rhombische Prismen oder Blättchen von eigenthümlichem penetranten Geruch<sup>1)</sup> und brennend scharfem Geschmack, und ist in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, Schwefelkohlenstoff u. leicht löslich. Sein spec. Gewicht ist 1,15, der Schmelzpunkt liegt bei 79°, der Siedepunkt bei 218°; bei mittlerer Temperatur verdunstet es sich langsam, angezündet brennt es mit leuchtender, rußender Flamme. Geschmolzenes Naphthalin löst mit Leichtigkeit Indigo, Schwefel, Phosphor, Jod und mehrere metallische Schwefelverbindungen, wie z. B. Schwefelarsen, Schwefelzinn u. und absorbiert in diesem Zustande eine große Menge sehr sauerstoffreicher Luft, die es beim Erkalten wieder abgibt und dadurch eine dem Spritzen des Silbers ähnliche Erscheinung hervorruft. Wird eine Naphthalinstange mit einem Seidentuche gerieben, so wird sie sehr stark negativ elektrisch.

Um Naphthalin in Gemengen zu erkennen, wird die zu untersuchende Substanz mit rauchender Salpetersäure behandelt, alsdann mit viel Wasser versetzt und die unlösliche Nitroverbindung bis zur vollständigen Entfernung der Säure ausgewaschen. Bringt man von dieser Substanz etwas in ein siedendes Gemisch von 1 Theil Einfach-Schwefelkalium und 1 Theil in Wasser gelöstem Alkali, so wird, im Falle Naphthalin auch nur spurweise vorhanden ist, sich eine prächtig violettblaue Lösung bilden.

Das Naphthalin bildet sehr zahlreiche Substitutionsprodukte, deren Studium für die Bereitung der Naphthalinfarben äußerst wichtig ist, jedoch durch den Umstand, daß diese Verbindungen nicht bloß in physikalischer Hinsicht, sondern auch in Bezug auf Zusammensetzung und übrige chemische Eigenschaften sehr große Ähnlichkeit mit den betreffenden Benzolverbindungen haben, bedeutend erleichtert wird. Wir können also hier für das einzelne auf jene verweisen und nur das speziell Eigenthümliche kurz berühren. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Verbindungen beider Stoffe mag hier ihren Platz finden.

Phenylverbindungen. Naphthylverbindungen.

Benzol  $C_6H_6$ . H Naphthalin  $C_{10}H_8$ . H

Nitrobenzol  $C_6H_5$ .  $NO_2$  Nitronaphthalin  $C_{10}H_7$ .  $NO_2$

<sup>1)</sup> Dieser Eigenschaft wegen wird Naphthalin in neuerer Zeit zur Vertreibung der Motten und anderer schädlicher Insekten aus Naturaliensammlungen besonders empfohlen.

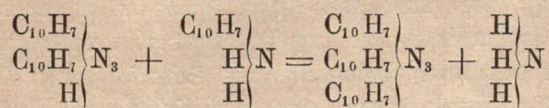
<sup>1)</sup> Sieh Natur und Offenbarung XXIII. pag 407.







Die schönste Naphthalinfarbe und die neben Martiusgelb gebräuchlichste ist jedoch das schöne, aber köstliche Naphthalinroth, gewöhnlich Magdalaroth genannt. Wird nämlich Amidoazonaphthalin mit Naphtylamin erhitzt, so bildet sich neben Ammoniak eine neue Base  $C_{20}H_{21}N_3$ , deren Salze das Magdalaroth liefern.



Die Darstellung dieser Verbindung im Großen ist aber immer noch mit mannigfaltigen Schwierigkeiten verbunden, deswegen auch der hohe Preis des Farbstoffes.

Das gewöhnlichste Salz des Handels ist das salzsaure; es bildet ein braunes krystallinisches Pulver, ist löslich in Alkohol und kochendem Wasser, wird aber aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt. Die alkoholische Lösung zeigt eine prachtvolle Fluoreszenz. Kochende Kalilauge zersetzt das Salz nicht, Digestion mit Silberoxyd setzt jedoch die Base in Freiheit, während concentrirte Schwefelsäure daraus Salzsäure entwickelt. Es färbt die Seide safflorartig, besitzt ebenso große Färbekraft wie Anilinroth, ist aber viel beständiger als dieses; mit Jodäthyl und Jodmethyl liefert es prachtvoll krystallisirende Farbstoffderivate.

## Anthracenfarbstoffe.<sup>1)</sup>

Wohl kaum ein anderer Zweig der chemischen Industrie hat in gleich kurzem Zeitraum eine so rasche Entwicklung und gleichzeitig eine so große Vervollkommnung der einzelnen Prozesse aufzuweisen, wie die Darstellung der Anthracenfarbstoffe. Obgleich das Rohmaterial zu diesen Farbstoffen, das Anthracen, schon im Jahre 1832 von Dumas und Laurent im Steinkohlentheer entdeckt und als Paranaphthalin beschrieben wurde, ging es doch bis zum Jahre 1868 bis es den genialen Professoren Graebe und Liebermann in Berlin gelang aus dem bisher verachteten Anthracen den herrlichen Farbenschmuck, den die Natur in den Krappwurzeln (*Rubia tinctorum* L.) erzeugt, künstlich nachzubilden und dadurch nicht bloß manchen Fabrikationszweigen aufzuhelfen, sondern auch dem Getreidebau zahlreiche Felder,

die bis dahin für den Krappbau in Anspruch genommen waren, zurückzugeben. Jahre lang schon hatte man versucht den herrlichen Farbstoff der Krappwurzeln, das Alizarin<sup>1)</sup> künstlich zu erzeugen, doch es war bis dahin nicht gelungen. Roussin versuchte, gestützt auf eine gewisse Uebereinstimmung der Alizarinformel mit jener des Naphthalins, Alizarin aus Naphthalin darzustellen und erhielt so, wie schon oben angedeutet, wirklich ein Produkt, das in Bezug auf percentische Zusammensetzung mit dem Alizarin identisch ist, aber in seinen Eigenschaften sich wesentlich von ihm unterscheidet. Es lassen sich zwar aus demselben selbst Farben darstellen, die einige Ähnlichkeit mit den Krappfarben haben, jedoch weder deren Schönheit noch Haltbarkeit besitzen. E. Kopp gab ihm daher den bezeichnenden Namen Naphthazarin.

Versuche anderer Chemiker mißglückten noch mehr bis endlich die beiden genannten Chemiker die in der Färbekunst epochemachende Entdeckung machten, daß Alizarin in reicher Menge aus Anthracen erhältlich sei. Bevor wir jedoch auf diese Entdeckung näher eingehen, müssen wir uns das Anthracen selbst etwas näher ansehen.

Anthracen,  $C_{14}H_{10}$ , findet sich in den letzten hochsiedenden, breiig dickflüssigen Destillationsprodukten, den sog. Green oils, des Steinkohlentheeres, oder falls die Destillation nicht soweit getrieben wird, in dem breiigen Retortenrückstand, der früher als Schmiermittel, unter dem Namen Green Grease, häufige Verwendung fand. Seit 1868 wird die Destillation wohl durchgängig so lange fortgesetzt bis in der Retorte ein hartes Pech zurückbleibt, das Anthracen findet sich dann in den zuletzt übergehenden schweren Oelen. Diese enthalten von demselben bis 20%, während der Gehalt des Steinkohlentheeres zwischen  $\frac{3}{4}$ —1% schwankt.

Die Gewinnung und Reindarstellung des Anthracens ist mit manchen Schwierigkeiten verbunden und sind hiezu verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, die in der Technik mehr oder weniger Eingang fanden<sup>2)</sup>; im großen Ganzen stimmen sie aber doch überein. Vor Allem befreit man die bei hoher Temperatur übergehenden Oele durch Filtriren und erst kaltes, dann heißes Pressen in hydraulischen Pressen von den anhaftenden flüssigen Stoffen, unterwirft das so erhaltene Rohanthracen einer fraktionirten Destillation, reinigt das Destillat durch wiederholtes Umkrystallisiren aus leichtem Theerölen und schließlich aus Alkohol und sublimirt zuletzt unter Anwendung von erhitztem Wasserdampf, welcher letzterer

<sup>1)</sup> Der Name Alizarin stammt von Robiquet und Colin, die es 1826 so nannten von „Alizari“, unter welchem Namen die Krappwurzel in der Levante in den Handel kommt.

<sup>2)</sup> Eine sehr praktische Methode findet sich „Chemiker Zeitung“ III. pag. 147.

<sup>1)</sup> Vgl. „Chemiker Ztg.“ III. pag. 329. ff. „Die Entwicklung der Alizarinfabrikation.“



das sublimirte Anthracen in große Kammern treibt, wo es durch kaltes, feinvertheiltes Wasser condensirt wird. Die Sublimation hat hauptsächlich nur den Zweck das Anthracen möglichst fein zu vertheilen, damit es so den Oxydationsmitteln mehr Anhaltspunkte biete.

Vollkommen reines Anthracen bildet blendend weiße, geruch- und geschmacklose Krystallblättchen, die sich durch eine herrliche blauviolette Fluoreszenz auszeichnen. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff; es schmilzt bei 180° (Laurent), 210° (Fritzsche), 213° (Bertholet), beginnt aber schon früher in Blättchen zu sublimiren, bei 360° destillirt es unter theilweiser Zersetzung.

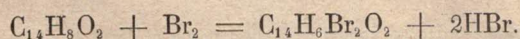
Nachdem wir nun das Ausgangsprodukt für die Graebeliebermann'sche Entdeckung kennen gelernt haben, wollen wir uns zu dieser selber wenden.

Die Ähnlichkeit des Alizarins mit der Chloranilsäure und der Chlorogynaphthalinsäure nebst dem von ihnen geführten Beweise, daß die beiden letztern Verbindungen Chinon-derivate seien, führte Graebe und Liebermann zu der Ansicht, Alizarin sei Dioxanthrachinon, eine Annahme, die durch die nachfolgende Synthese glänzend bestätigt wurde. Sie behandelten nämlich Alizarin mit Zinkstaub und erhielten so Anthracen, dadurch war die Richtigkeit der von Strecker aufgestellten Formel für Alizarin,  $C_{14}H_6(OH)_2O_2$ , nachgewiesen und der Weg zur Darstellung des künstlichen Alizarins geebnet.

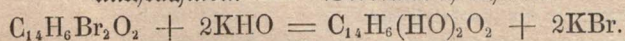
Da schon Laurent und Anderson bekannt war, daß Anthracen durch Behandlung mit Salpetersäure oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure in Oxanthracen und Anthrachion,  $C_{14}H_8O_2$ , übergehe, so war es nur mehr nöthig in letzterem zwei Atome Wasserstoff durch zwei Hydroxyle zu ersetzen, um Dioxanthrachinon oder Alizarin zu erhalten. Es handelte sich also zunächst darum in Anthrachion Radikale einzuführen, die leicht gegen Hydroxyle ausgetauscht werden können. Als das geeignetste Element hiefür erwies sich Brom.

Graebe und Liebermann erhitzten zu dem Zwecke ein Molekül Anthrachion mit zwei Molekülen Brom auf 160° und erhielten so Dibromanthrachion,  $C_{14}H_6Br_2O_2$ , letzteres führten sie nun durch Erhitzen mit schmelzendem Alkali in Dioxanthrachinon oder Alizarin über.

Den Vorgang mögen folgende Gleichungen veranschaulichen:



Anthrachion.                      Dibromanthrachion.



Dibromanthrachion.                      Alizarin.

So war nun die Aufgabe Alizarin künstlich darzustellen glücklich gelöst, doch für die Praxis war damit noch wenig geleistet, denn der hohe Preis des Broms erlaubte seine Verwendung zur fabrikmäßigen Darstellung des Alizarins nicht. Erst 1869 als Caro, Graebe und Liebermann die Anthrachinonsulfosäuren entdeckten, wurde die fabrikmäßige Darstellung des Alizarins möglich, indem man nun das Anthrachinon nicht mehr in Bromverbindungen überführte, sondern durch Behandeln mit Schwefelsäure in Anthrachinonsulfosäuren, welche letztere durch Erhitzen mit Alkali Alizarin liefern.

Außer der von Caro, Graebe und Liebermann angewandten Methode zur Darstellung des Alizarins gibt es gegenwärtig noch eine ganze Reihe, die aber mit Ausnahme jener von Perkin, welche auf der Darstellung des Dichloranthracens und der Ueberführung desselben in Anthrachinondisulfosäure beruht, keinen hohen praktischen Werth besitzen. Wir können daher die einzelnen hier um so besser übergehen und uns ausschließlich an jene halten, welche sich Caro, Graebe und Liebermann am 25. Juni 1869 in England patentiren ließen und nach welcher, mit nur wenigen Abänderungen, in der Praxis fast ausschließlich gearbeitet wird.

Dieselbe beruht, wie wir bereits gesehen, auf der Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon, Behandeln des Anthrachinons mit concentrirter Schwefelsäure zur Gewinnung von Anthrachinonsulfosäure, Ueberführung der Sulfoverbindung in das entsprechende Natronsalz und Schmelzen des letztern mit Natrium, wobei sich Alizarin bildet.

Wir wollen die einzelnen Prozesse etwas genauer betrachten und zwar folgen wir hiebei am besten — theilweise selbst wörtlich — der trefflich redigirten „Chemiker-Zeitung“, Jhrg. III. n. 27—29.

Die Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon geschieht gewöhnlich durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Anthracen und Kaliumdichromat werden zu dem Zwecke innig mit einander vermischt und verdünnte Schwefelsäure allmählig zugegossen. Das so entstandene Anthrachinon muß nun noch gereinigt werden, was gegenwärtig wohl ausschließlich durch Schwefelsäure geschieht, indem man das erhaltene Rohanthrachinon bei etwa 70° in gußeisernen Gefäßen in concentrirter Schwefelsäure löst und so lange erhitzt, bis sich keine schwefelige Säure mehr entwickelt und hierauf das Anthrachinon mit Wasser aus der Lösung fällt, auswascht, auspreßt und in einer Kammer bei 50° trocknet.

Anthrachinon bildet ein grünlich-graues, unfühbares Pulver, das im Wasser ganz, in Alkohol und Benzol schwer löslich ist, neutral reagirt, bei 273° schmilzt und von Jodwasser-

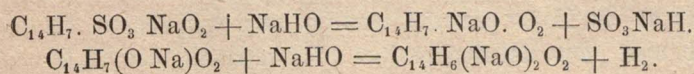


stoffsäure und Phosphor bei 150°, sowie auch beim Erhitzen mit Zinkstaub in Anthracen verwandelt wird, Oxydationsmitteln aber energischen Widerstand leistet.

Das zweite Stadium des Alizarinprozesses ist nun die Ueberführung des Anthrachinons in Anthrachinonsulfosäure. Dieses geschieht gegenwärtig durch Mischen von Anthrachinon mit hochprozentiger (40—60%) Nordhäuser-Schwefelsäure und nachherigem schwächern oder stärkern Erhitzen der Mischung, je nachdem man Anthrachinonmono- oder Disulfosäure erhalten will. Da reines Alizarin nur aus anthrachinonmonosulfosaurem Natron entsteht und, wie man später entdeckte, aus einem Gemisch von Anthrachinonmonosulfosäure und Disulfosäure durch Alkali zunächst die erstere gefällt wird, so neutralisirt man gegenwärtig die Anthrachinonsulfosäuren theilweise mit Natrium und erhält so sofort einen Niederschlag von Anthrachinonmonosulfosaurem-Natron, der abfiltrirt zum Gelbstich-Alizarin verarbeitet wird.

Der dritte und letzte Prozeß endlich, welcher zur Darstellung des Alizarins nöthig ist, besteht im Schmelzen der anthrachinonsulfosauren Salze mit ägendem Alkali. Letzteres tritt dabei an die Stelle des Schwefelsäurerestes im Anthrachinon und es bildet sich Alizarin-Kali,  $C_{14}H_7(OK)_2O_2$ . So einfach diese Umwandlung theoretisch auch scheint, so geschieht sie doch in Wirklichkeit in complicirter Weise. Wirkt nämlich das Alkali auf die Anthrachinonmonosulfosäure (aus der einzig Alizarin entstehen kann) nur in der Weise ein, daß nur der Schwefelsäurerest durch NaHO ersetzt wird, so entsteht Monoxanthrachinon ein Körper, der ein Atom weniger Sauerstoff enthält als Alizarin. Soll nun aus diesem Alizarin entstehen, so muß darin ein Atom Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt werden und das geschieht wirklich, wenn auf Monoxanthrachinon nochmals Alkali einwirkt.

Den ganzen Vorgang mögen folgende Gleichungen sinnbildlichen:



„Die Einwirkung des Alkalis auf die Disulfosäuren ist der eben besprochenen ganz analog. Zuerst werden die beiden Schwefelsäurereste durch Hydroxyl ersetzt, und es entstehen Körper, welche zwar isomer, aber nicht identisch mit dem Alizarin sind. Bei weiterer Einwirkung des schmelzenden Alkalis wird noch ein Atom Wasserstoff gegen Hydroxyl ausgetauscht, und es entstehen Farbstoffe, welche ein Atom mehr Sauerstoff als das Alizarin enthalten, die sogenannten Purpurine, die ihrerseits in der Färberei eine große Rolle spielen.

Unter gewissen Umständen kann jedoch auch aus den Disulfosäuren Alizarin entstehen, wenn auch nur in sehr geringen Mengen. Wie die oben angeführte Gleichung zeigt, entsteht im Verlauf der Schmelze mit Alkali freier Wasserstoff. Wird derselbe am Entweichen verhindert, z. B. wenn man in verschlossenen Gefäßen arbeitet, so wirkt er reducirend auf die in der Kalischmelze vorhandenen Substanzen ein, das Alizarin reducirt er zu Hydroalizarin, die Disulfosäuren entweder zu Monosulfosäure oder gar zu Anthrachinon, und die geringen Mengen der entstandenen Monosulfosäure geben Veranlassung zur Alizarinbildung, welches denn auch in Wirklichkeit, selbst wenn man nach dem Dichlorprozeß arbeitet, immer in den resultirenden Farbstoffen vorhanden ist. Um die reducirende Wirkung des Wasserstoffes zu verhindern, fügt man jetzt eine Substanz der Schmelze hinzu, welche leicht Sauerstoff abgibt und den frei werdenden Wasserstoff zu Wasser oxydirt. Am geeignetsten hierzu ist das chlorsaure Kali, doch können auch andere Substanzen, z. B. Salpeter oder salpetrigsaures Kali, angewendet werden.“

Der Schmelzprozeß selbst wurde im Laufe der Zeit vielfach verbessert. Anfangs wurde er in offenen gußeisernen Kesseln, die mit Rührwerk versehen waren und im Delbad standen ausgeführt, doch ging dabei der Prozeß sehr langsam von statten und die Ausbeute betrug nur etwa 30—40% der theoretisch möglichen Menge Farbstoff. Später, ums Jahr 1873 führte man die sogenannten Backöfen und noch etwas später die jetzt meist verwendeten Druckessel ein. Die Arbeit mit diesen geht nicht nur schneller von statten, sondern die Ausbeute ist auch bedeutend gesteigert und zwar auf 95—98%.

Die Druckessel selbst sind beliebig geformte, mit einem Rührwerke versehene Gefäße von starkem Eisenblech. Nachdem sie mit concentrirter Natronlauge beschickt sind, wird das anthrachinonsulfosaure Natron und Kaliumchlorat zugefügt, der Kessel geschlossen, das Rührwerk in Gang gesetzt und der Kesselinhalt auf 180—210° erhitzt. In etwa 36—48 Stunden ist die Operation vollendet und die Schmelze wird durch ein Rohr, mittelst des im Kessel enthaltenen Druckes in ein mit Wasser gefülltes Gefäß gedrückt.

Die violette Schmelze wird durch heißes Wasser völlig gelöst und die alkalische Lösung durch eine Säure gefällt, so erhält man die Farbstoffe in schön gelben bis orangenen Flocken, welche nun durch Filterpressen gepreßt, mit Wasser vom anhängenden Chlornatrium oder schwefelsaurem Natron befreit werden und endlich durch mehr oder weniger Wasserzusaß als Pasten von jedem beliebigen Gehalt in den Handel kommen.

Die im Handel vorkommenden Alizarine sind gegenwärtig sehr rein, fast chemisch reines ist das im Handel als No. 1.



oder P. vorkommende. Ganz rein erhält man es durch Sublimation des Handelsproductes in einem Tiegel oder durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Aus Alkohol erhält man Alizarin,  $C_{14}H_6(OH)_2O_2$ , in großen, morgenrothen, glänzenden Prismen, die beim Erhitzen bis auf  $100^\circ$  ihre drei Moleküle Krystallwasser wieder verlieren und dabei rein roth werden, bei höherer Temperatur aber in schönen orangerothen Nadeln unzerlegt sublimiren. Letztere zeichnen sich besonders durch einen starken Dichroismus aus. In kaltem Wasser ist Alizarin kaum löslich, in kochendem löst es sich etwas leichter, noch leichter aber in Alkohol, Aether, Holzgeist, Benzin, Glycerin, Terpentinöl, Essigsäure etc. Alle diese Lösungen zeigen eine gelbe Farbe, ebenso jene in Schwefelsäure, aus letzterer wird es aber durch Zusatz von Wasser unzerlegt abgeschieden. Gegen Basen verhält es sich wie eine schwache zweibasische Säure, gegen Oxydationsmittel verschieden, je nach der Art derselben, so z. B. gibt es mit Salpetersäure in der Wärme behandelt Phtalsäure,  $C_8H_6O_4$ , und Oxalsäure,  $C_2H_2O_4$ , während es mit schwächern Oxydationsmitteln, z. B. Eienoxyd oder Eisenchlorid, behandelt nur die erstere liefert. Alizarin ist in Alkalien mit Purpurfarbe löslich und wird aus dieser Lösung durch Kalk und Barytsalze als blaue Calcium- und Bariumverbindung gefällt. Alaun- und Zinnsalze geben schöne rothe Niederschläge, die sogenannten Krapplacke; Eisenoxydsalze violett-schwarze Niederschläge. Auf dieser Eigenschaft des Alizarins, unlösliche Metallverbindungen zu bilden, beruht die Anwendung desselben zur Färberei und Druckerei.

Das Alizarin des Handels enthält meistens noch zwei Farbstoffe beigemengt, die für gewisse Farbentöne seine Schönheit und Haltbarkeit noch vermehren, das Isopurpurin und das Flavopurpurin. Die Art ihrer Entstehung haben wir bereits oben angedeutet.

Schunck und Römer, die sich um die Kenntniß der beiden Purpurine besondere Verdienste erworben, fanden unter den Producten, welche das Alizarin begleiten unter anderm einen Körper, der in heißem Barytwasser löslich war und aus dem sich die Anthraflavinsäure rein darstellen ließ, daneben aber auch einen der sich leicht in kaltem Barytwasser löste und der eine der Anthraflavinsäure isomere Säure, die Isoanthraflavinsäure,  $C_{14}H_6O_4$ , liefert. Die Isoanthraflavinsäure zeichnet sich besonders durch ihre große Krystallisationsfähigkeit, sowie durch den Glanz ihrer Krystalle aus.

Wird die wässrige Lösung des Kalisalzes der Isoanthraflavinsäure mit Aetkali erhitzt, so erhält man das Isopurpurin (Anthrapurpurin),  $C_{14}H_6O_4$ ; während eine gleiche Behandlung der Anthraflavinsäure das Flavopurpurin,  $C_{14}H_6O_5$ , liefert.

Obgleich nun die beiden Purpurine isomer sind, so unterscheiden sie sich doch, sowie auch ihre Derivate, wesentlich von einander.<sup>1)</sup>

Isopurpurin krystallisirt in orangefarbenen Nadeln, ist in kochendem Alkohol leicht löslich, wenig dagegen in kochendem Wasser, (die Lösung wird beim Kochen roth) in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothvioletter Farbe, in Kalilauge mit violetter, ebenso in Ammoniak und Natriumcarbonat, mit alkoholischem Bleiacetat gibt es einen purpurnen Niederschlag, der sich beim Kochen mit überschüssigem Bleiacetat mit violetter Farbe löst, es sublimirt bei  $170^\circ$  in dicken, orangefarbenen, wohlausgebildeten (rhombischen?) Krystallen und schmilzt bei  $330^\circ$ . Mit Thonerdebeizen gibt es sehr feurige, reine rothe Thöne.

Flavopurpurin krystallisirt in goldgelben Nadeln, die in kaltem Alkohol leicht löslich sind, in Wasser aber nur schwer; wird die Lösung gekocht, so bleibt sie gelb, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe, in Kalilauge mit Purpurfarbe, in Ammoniak und Natriumcarbonat mit gelbrother Farbe, mit alkoholischem Bleiacetat gibt es einen rothbraunen Niederschlag und ist nur in überschüssigem Bleiacetat sehr wenig mit rother Farbe löslich, es sublimirt bei  $160^\circ$  in feinen, rothgelben Nadelchen und schmilzt bei  $330^\circ$ . Mit Thonerdebeizen liefert Flavopurpurin ein sehr gelbliches Roth.

Anthracen, Alizarin und die Purpurine liefern zahlreiche Derivate, von denen wir jene, die gegenwärtig als Farbstoffe einige Bedeutung haben kurz erwähnen wollen.

Wird Alizarin der Einwirkung von salpetriger Säure ausgesetzt, so bildet sich Nitroalizarin,  $C_{14}H_7(NO_2)O_4$ , welches als Alizarinorange in den Handel kommt und Thonerdebeizen schön orange färbt. Nach Rosenstiehl wird trocknes Alizarin in dünner Schicht auf Glas ausgebreitet und mit salpetrigem Gase behandelt. Die Alizarin-farbe ändert sich sichtlich, verliert ihr Roth und nimmt leichtes Gelb an, in Wasser geworfen entweicht unter Aufschäumen ein noch nicht näher untersuchtes Gas. Nitroalizarin löst sich besonders leicht in Chloroform und krystallisirt daraus in orangefarbenen Nadeln mit grünlichem Schimmer, in Wasser ist es wenig löslich, mehr in Essig- und Schwefelsäure; es sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Die Energie, mit welcher es sich mit gebeizter Faser verbindet, die lebhaftige Färbung, die man mit ihm erzielen kann, verleihen ihm in der Färbekunst eine hohe Bedeutung.

<sup>1)</sup> Vgl. Mierzinski, der die Eigenschaften der beiden Purpurine auf Seite 576 tabellarisch zusammenstellt.



Da sich Stickstoffverbindungen durch passende Reduktionsmittel leicht in Amidoverbindungen überführen lassen, so stellte Rosenstiehl Versuche in diesem Sinne an und erhielt so einige interessante farbige Verbindungen.

Ähnlich wie Alizarin läßt sich auch schon Anthracen in Nitroverbindungen überführen. Böttger erhielt so sein Anthracenorange, einen gelblichrothen Farbstoff und durch Reduktion desselben mehrere neue Farbstoffe.<sup>1)</sup> Prud'homme entdeckte 1879 ein Anthracenviolett.<sup>2)</sup>

Ein besonders interessanter Farbstoff ist Alizarinblau. Es wurde von Prud'homme<sup>3)</sup> entdeckt und ist ein Abkömmling des Nitroalizarins. Erwärmt man nämlich Alizarinorange mit Glycerin und Schwefelsäure auf 100°, so wird unter dem Einfluß der Schwefelsäure Wasser abgespalten und Sauerstoff eliminiert. Die Bildung des Alizarinblaus läßt sich also durch folgende Gleichung darstellen:



Alizarinblau,  $C_{17}H_9NO_4$ , dem nach neuesten Untersuchungen von Graebe<sup>4)</sup> eine chinolinartige Constitution zukommt, sublimiert unter Abgabe von violettrothen Dämpfen in schwarzen, denen des Indigo ähnlichen Krystallen, ist in Wasser beinahe unlöslich, in Alkohol wenig, in Essigsäure leichter löslich; in Alkalien löst es sich mit blauer Farbe seine Barium- und Calciumsalze sind grünlich blau, in concentrirten Säuren löst es sich mit schön rother Farbe. Das Alizarinblau wird vorwiegend zum Drucke von Kattun benutzt und eignet sich hierzu besser als Indigo. Als Beize wird gegenwärtig fast ausschließlich neutrales essigsaures Chromoxyd angewendet. Richtig fixirt, ist die mit Chromoxyd und Alizarinblau erzeugte Farbe gegen die Einwirkung der Seife, des Lichtes und selbst des Chlors äußerst beständig und sogar widerstandsfähiger als Indigo, dem es sonst im Farbentone gleicht.

Außer den bisher genannten Alizarinfarben kommt in neuerer Zeit auch Alizarincarmin (alizarinsulfosaures Natron) in den Handel. Es wird gewonnen durch Neutralisiren der Alizarinsulfosäure mit Soda oder Natriatron, Auflösen des Salzes in Wasser und Reinigen desselben durch Ausfällen mit Kochsalz. Es besitzt große Echtheit und Dauerhaftigkeit und ist, besonders seit es S. Fischer und v. Berger gelungen dasselbe aus dem schlechtesten Alizarin des Handels darzustellen, nach allen Seiten hin geeignet die An-

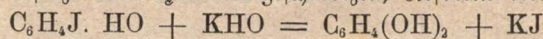
wendung des Krapps in der Schafwollfärberei und Druckerei zu verdrängen.<sup>1)</sup>

Damit wollen wir nun auch von den Anthracenfarbstoffen Abschied nehmen, obgleich noch manches Interessante mitzutheilen wäre. Ueberhaupt dürfte die Zeit nicht mehr gar fern sein wo Krapp durch Alizarin vollständig verdrängt sein wird.

## Resorcinfarbstoffe.

Das Resorcin wurde vor ungefähr 14 Jahren von S. Glasiewicz und S. Barth entdeckt. Es entsteht aus vielen Harzen, Gummiharzen und Farbholyextrakten (Galbanum, Ammoniakum, Asa foetida, Sapanholzyextract), Parachlor- oder Parabrombenzolsulfosäure, Parajodphenol, Benzodisulfosäure und Phenolparasulfosäure bei Einwirkung von schmelzendem Alkali und bei der trocknen Destillation von Brasilienholzyextract.

Was seine Zusammensetzung betrifft, so gehört es zu den Benzolverivaten und zwar zu den Dihydroxybenzolen oder Diphenolen, seine Formel ist nämlich  $C_6H_4(OH)_2$ . Es ist isomer mit Hydrochinon und Brenzcatechin (Oxyphenensäure) und zwar ist es Paradihydroxybenzol, während Brenzcatechin Ortho- und Hydrochinon Metadihydroxybenzol ist. Auf diese Anschauung fußend versuchte man denn auch das Resorcin aus Benzol darzustellen, was in der That auch gelang. Löst man nämlich Chlor-, Jod- oder Brombenzol in rauchender Schwefelsäure, so entsteht Chlor-, Jod- oder Brombenzolsulfosäure, deren Natriumsalz mit Natriatron geschmolzen, Resorcin bildet:



Parajodphenol.

Resorcin.

Hiermit wäre also der Weg zur künstlichen Darstellung des Resorcins gezeigt gewesen, doch die umständlichen Prozesse, die nöthig sind um die Halogenverbindungen darzustellen und der theilweise Verlust dieser künstlichen Produkte, machten es wünschenswerth einfachere und wohlfeilere Methoden aufzusuchen.

Als solche empfiehlt sich wohl am besten jene, die Resorcin aus Benzodisulfosäure,  $C_6H_4(SO_2.OH)_2$ , darstellt. Die Benzodisulfosäure wird nach W. Egli am zweck-

<sup>1)</sup> Vgl. Mierzinski, pag. 569.

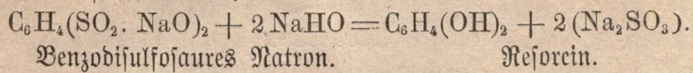
<sup>2)</sup> Vgl. Chem. Zeitung III. 321.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 201, 333—354, abgedruckt in der „Chem. Ztg.“ IV. pag. 280, wo sich auch die Strukturformel findet.

<sup>4)</sup> Vgl. Chem. Zeitung IV. 226.



mäßigsten dargestellt, indem man Dämpfe von möglichst reinem Benzol in englische Schwefelsäure, die bis auf mindestens 240° erhitzt wurde, leitet. Bei dieser Temperatur zerfällt sich sowohl Benzol als Schwefelsäure und es entsteht eine neue Verbindung die Benzodisulfosäure. Diese Säure wird nun an Natron gebunden und das entstandene Salz mit Aegnatron geschmolzen, wobei sich große Mengen von Resorcin bilden.



Reines Resorcin,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  krystallisiert in sehr harten, honiggelben Tafeln des triklinoëdrischen Systems, schmilzt bei 110°, siedet bei 271°, verflüchtigt sich aber aus seiner wässrigen Lösung schon bei 70–80°. An der Luft liegend färbt es sich nach und nach röthlich, durch Ammoniak wird es bei Luftzutritt erst rosenroth, dann bräunlich. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich und schmeckt dann süßlich fragend, in Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist es ganz unlöslich. Eisenchlorid fällt es aus einer wässrigen Lösung dunkelviolett, Chlorkalk oder Kochsalz violett; mit Bleiacetat gibt es keinen Niederschlag, ebenso entwickelt es beim Kochen mit Mangandioxyd und Schwefelsäure keinen Chinongeruch und unterscheidet sich durch die beiden letzten Eigenthümlichkeiten von seinen isomeren Verbindungen. Denn Brenzcatechin gibt mit Bleiacetat einen weißen Niederschlag und Hydrochinon entwickelt erhitzt den Chinongeruch. Silbernitrat mit Ammoniak versetzt wird durch Resorcin leicht reducirt.

Um Resorcin nachzuweisen erhitzt man, nach F. Fischer, eine kleine Menge der zu prüfenden Substanz mit Phtalsäureanhydrid  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 200°. Auf Zusatz von Ammoniak tritt bei Gegenwart von Resorcin sofort eine prachtvolle Fluoreszenzercheinung ein.

Resorcin bildet zahlreiche Abkömmlinge und Derivate, die vielfach gefärbte Verbindungen sind und in der Färberei Verwendung finden. Die interessantesten derselben sind wohl die 1871 von P. Wesselski entdeckten und näher untersuchten Nitroverbindungen, von denen man, je nach der Menge des vorhandenen Stickstoffes, zwei Arten unterscheidet: Diazoverbindungen und Tetrazoverbindungen.

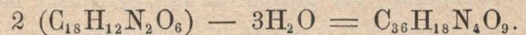
Wird in eine Lösung von Resorcin in Aether, salpetrige Säure geleitet, so entsteht Diazoresorcin, nach folgender Gleichung:



Diazoresorcin,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ , bildet granatrothe Krystalle mit metallgrünglänzenden Flächen und ist in Alkohol leicht löslich mit schön purpurrother Färbung, die durch Zusatz von Alkalien tief indigoblau wird.

Wird Diazoresorcin mit Zinn und Salzsäure erwärmt, so entsteht eine basische Verbindung, das salzsaure Hydrodiazoresorufin,  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_9 + 3\text{HCl}$ , welches in meergrünen glänzenden Blättchen krystallisiert, an der Luft aber bald das Aussehen des Indigotins annimmt. Diese Veränderung kommt daher weil das Salz in Diazoresorufin,  $\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_9$ , übergeht.

Diazoresorufin entsteht auch, wenn Diazoresorcin der Einwirkung concentrirter Säuren, wie Schwefel- oder Salzsäure, ausgesetzt wird. Es treten dabei zwei Moleküle Diazoresorcin, unter gleichzeitiger Ausscheidung von Wasser, zusammen:



Diazoresorufin erscheint als carminrothes Pulver, welches aus einer Lösung in concentrirter Salzsäure in kleinen dunkelrothen Krystallen erhalten werden kann. Diese sind fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, dagegen leicht löslich in Schwefelsäure und Alkalien. Die Lösung ist carminroth, mit Wasser verdünnt wird sie zinnoberroth und zeigt dann eine prachtvolle Fluoreszenz, welche auch auf Seide, die man in der Lösung ausfärbt, übergeht.

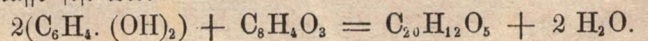
Die Tetrazoverbindungen des Resorcin erhält man durch Behandeln der Diazoverbindungen mit concentrirter Salpetersäure. So entsteht aus Diazoresorcin das salpetersaure Tetrazoresorcin,  $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{NO}_3$ , und aus Diazoresorufin das salpetersaure Tetrazoresorufin,  $\text{C}_{36}\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_9 \cdot 6\text{NO}_3$ .

Ersteres bildet granatfarbene Krystalle mit metallischem Reflex, die sich mit indigoblauer Farbe in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Letzteres bildet tiefrothe Krystalle und die Lösungen derselben in Wasser, Alkohol und Aether zeigen violette Farben.

Wird endlich Tetrazoresorufin mittelst Salzsäure und Zinn reducirt, so entsteht ein salzsaures Salz einer neuen Basis, die als Hydroimidotetrazoresorufin,  $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_{14}\text{O}_9$ , ebenfalls farbige, aber etwas vergängliche Stoffe liefert.

Außer diesen von P. Wesselski dargestellten Resorcin-farben, sind besonders noch jene zu nennen, die Malin, J. Grabowski und A. Baeyer aus Resorcin und Phtalsäureanhydrid erhielten und die bekannt sind unter dem Namen: Fluoresceïn, Eosin und Erythrin.

Fluoresceïn,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$ , führt seinen Namen von der höchst charakteristischen grünen Fluoreszenzercheinung, welche es in alkalischer Lösung zeigt. Es entsteht wenn 7 Theile reines Resorcin mit 5 Theilen Phtalsäureanhydrid in einem Oelbade auf 200° erhitzt werden bis die anfangs schäumende Masse fest wird:





Das so erhaltene Rohfluoresceïn wird nun noch gereinigt durch Behandeln mit kochendem Wasser, Alkohol, Natronlauge, Schwefelsäure und Aether; es erscheint dabei in zwei Modifikationen: die eine Art ist in Alkohol sehr leicht löslich, die andere schwer.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist es eine sehr schwache, aber ziemlich beständige Säure, die nicht krystallisirte Salze bildet. Von Salpetersäure wird es nicht angegriffen, erst beim Erwärmen wirkt rauchende Salpetersäure energisch auf dasselbe. In Schwefelsäure ist Fluoresceïn löslich, wird jedoch beim Verdünnen derselben mit Wasser wieder ausgeschieden. Erwärmt man Fluoresceïn mit Natronlauge und Binnstaub, so wird die Flüssigkeit farblos und Säuren veranlassen darin eine weiße, milchige Trübung. Durch Schütteln mit Aether und nachheriges Verdunsten desselben erhält man das Reduktionsprodukt des Fluoresceïn, das firnißartige Fluoresceïn, das sich an der Luft langsam, durch Oxydationsmittel aber rasch oxydirt und wieder in Fluoresceïn übergeht.

Fluoresceïn färbt Seide und Wolle prachtvoll gelb, man braucht es jedoch fast nie zum Gelbfärben, da hiezu viel wohlfeilere Farbstoffe zu Gebote stehen, sondern zum Rothfärben. Wird nämlich Seide mit Fluoresceïn gelb gefärbt und nachher in eine stark verdünnte wässerige Lösung von Brom getaucht, so nimmt sie einen herrlichen röthlichen Strich an, und man hat es ganz in der Hand durch kürzeres oder längeres Verweilenlassen in der Bromlösung verschiedene Nuancen von Roth zu erzeugen. Bei zu langem Verweilen in der Bromlösung wird jedoch die Farbe schließlich gänzlich zerstört.

Der hiebei entstehende Farbstoff ist ein vierfach substituierter Abkömmling des Fluoresceïn<sup>1)</sup>, das Tetrafluoresceïn oder Eosin,  $C_{20}H_6Br_4O_5$ .

Eosin läßt sich auch direkt aus Fluoresceïn darstellen. Läßt man nämlich Brom auf Fluoresceïn, welches in starker Essigsäure suspendirt ist einwirken, so entstehen je nach der Menge des angewendeten Broms zwei verschiedene Verbindungen. Nimmt man auf je ein Molekül Fluoresceïn zwei Moleküle Brom, so entsteht Dibromfluoresceïn, bei Anwendung von 4 Molekülen Brom dagegen bildet sich Tetra bromfluoresceïn (Eosin).

Das Eosin wird gereinigt, indem man es in Kalilauge löst, durch eine Säure wieder fällt, den erhaltenen und getrockneten Niederschlag in Alkohol, dem man bis zur Trübung Wasser und etwas Salzsäure zusetzt, löst und bis zum Kochen

erhitzt, so erhält man reines Eosin in fleischfarbenen Krystallen. Es zeichnet sich besonders durch seine ungemein große Ausgiebigkeit und durch einen der ächten Cochenille ähnlichen Farbenton aus. In Alkohol, Aether und Essigsäure ist es mit rothgelber Farbe ziemlich leicht löslich.

In chemischer Beziehung ist Eosin eine ziemlich starke zweibasische Säure, die mit starken Basen gut krystallisirte Salze bildet, welche aber durch Mineralsäuren zerlegt werden. Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, die der Erden schwer und die der schweren Metalle sind fast unlöslich. Das wichtigste Salz des Eosin, das auch gewöhnlich im Handel unter dem Namen Eosin vorkommt, ist das Tetra bromfluoresceïnkalium,  $C_{20}H_6Br_4O_5.K_2 + H_2O$ .

Es entsteht durch Lösung von Tetra bromfluoresceïn in Kalilauge und Concentriren der Lösung. Beim Erkalten scheiden sich prachtvoll gruppirte Krystalle aus, die im durchfallenden Lichte und in ihren Lösungen eine rein rothe Farbe zeigen, im reflektirten dagegen eine gelbgrüne mit herrlicher Fluoreszenz.

Das Kalisalz ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol aber schwer löslich. Auf Thierfaser haftet Eosin sofort ohne weitere Zubereitung und behält selbst seine Fluoreszenz bei. Mit Metalloxyden, wie Thonerde, Bleizucker, Zinnsalz gibt es feurige Verbindungen von orangerother Farbe, mit Silber dagegen violette.

Durch Behandeln des Tetra bromfluoresceïn mit verschiedenen Agentien, wie Natronlauge, Schwefelsäure u., lassen sich verschiedene Farbentöne hervorbringen, die jedoch gegenwärtig noch wenig Bedeutung haben.

Das Tetra bromfluoresceïn bildet merkwürdiger Weise zwei saure isomere Aether, einen rothen und einen farblosen. Das rothe Monäthyltetra bromfluoresceïn führt den besondern Namen Erythrin,  $C_{20}H_6Br_4O_5$ ; sein Kaliumsalz erscheint in Form von schön roth gefärbten Krystallen mit starkem Metallglanz. Die alkoholischen Lösungen des Erythrin färben Seide und Wolle ähnlich wie Eosin, jedoch spielt der Farbenton mehr ins Violette.

Erythrin läßt sich am einfachsten darstellen durch Erhitzen von Tetra bromfluoresceïn mit der 15-fachen Menge Alkohol und der für die Bildung des neutralen Aethers berechneten Menge von ätherschwefelsaurem Kalium während 4—5 Stunden auf 140—150°. Nach dem Erkalten erstarrt der Inhalt des Gefäßes zu einer Gallerte, worin sich große, stark grün glänzende Krystalle eingelagert haben. Durch Zusatz von Wasser trennen sich die unlöslichen Kaliumsalzkrystalle von dem in der wässerigen Lösung zurückbleibenden unveränderten Tetra bromfluoresceïn. Durch Behandeln der Krystalle mit 50% Alkohol und Essigsäure läßt

<sup>1)</sup> Ueberhaupt theilt Fluoresceïn mit Phenol und Resorcin die Eigenschaft mit Vorliebe zwei- oder vierfach substituirte Verbindungen zu geben.



sich das reine Erythrin in nadelförmigen Krystallen von rother Farbe abscheiden.

Die Lösungen des Erythrin, sowie die seiner Salze, zeigen schöne gelbgrüne Fluoreszenz.

So haben wir denn die wichtigsten Resorcinfarbstoffe flüchtig betrachtet, bei der großen Anzahl von farbigen Verbindungen, die Resorcin liefert, war es freilich nicht möglich alle auch nur zu erwähnen, so kommen z. B. gegenwärtig, namentlich von dem Hause P. Monnet et Co. in La Plaine bei Genf, noch mancherlei Farben in den Handel wie: Bengalarosa, Cyanosin, Chrysolin, Methyleosin, Phloxin, Hortensia, Pyrosin etc.

## Schlusswort.

Nachdem wir nun im Vorhergehenden die wichtigsten Theerfarbstoffe<sup>1)</sup> in ihrer Darstellung und in ihren vorzüglichsten Eigenschaften etwas näher betrachtet haben, soviel es eben der vorgesezte Zweck und der karg zugemessene Raum gestatteten, mögen zum Schlusse noch einige kurze Andeutungen über ihre technische Verwendung am Plage sein.

Die Schönheit und Ausgiebigkeit der Theerfarben einerseits, und die große Leichtigkeit, mit der sie sich meistens mit den zu färbenden Körpern verbinden lassen andererseits, hat ihnen gegenwärtig schon, obschon die ältesten derselben kaum drei Jahrzehnte bekannt sind, eine so große und mannigfaltige Verwendung in der Praxis gesichert und haben dieselben einen so riesenhaften Umschwung in der Färbekunst herbeigeführt, daß, mit einziger Ausnahme der Delmalerei wohl kein Zweig der Industrie, welcher Farben benöthigt, sich ihrer nicht mit dem größten Vortheil bediente. Manche Farbstoffe, die man bis dahin nur auf langen Umwegen und mit größter Mühe und Sorgfalt aus Pflanzen- und Thierstoffen darzustellen vermochte, wurden durch die Pracht der Theerfarben in den Hintergrund gestellt, oder beinahe ganz

verdrängt.<sup>1)</sup> Bedenkt man dabei noch, daß die Theerfarben eigentlich erst in ihrer Kindheit stehen und fast täglich neue wichtige Entdeckungen oder Verbesserungen in der Darstellungsart der bekannten gemacht werden, so dürfte die Vermuthung, daß in nicht zu ferner Zeit alle Farben pflanzlichen und thierischen Ursprungs durch die Theerfarben verdrängt sein dürften, wohl nicht zu kühn erscheinen.

Gegenwärtig finden die Theerfarben besonders Verwendung zum Färben von Baumwolle, Wolle und Seide, in der Zeugdruckerei, in der Tapetendruckerei und dem Farbenbrücke, zur Darstellung von Firnissen und gewissen Bronze-farben, zum Färben von bunten Papieren, von Leder, Horn, Schmuckfedern, Stroh und Strohblumen, ferner zur Aquarellmalerei und zum Coloriren<sup>2)</sup>, zur Fabrikation von Stempelfarben, Tinten<sup>3)</sup> und Farbstiften<sup>4)</sup>, leider sogar häufig auch zum Färben von Kinderspielwaaren und Lebensmitteln: Liqueuren, Wein, Conditoreiwaaren etc. Letzteres ist unbedingt zu verwerfen. Denn abgesehen davon, daß einige Farbstoffe, wie z. B. Pikrinsäure, schon an sich giftig sind, werden manche an sich nicht giftige doch gewöhnlich mittelst giftiger Stoffe dargestellt, wie z. B. Fuchsin mittelst der sehr giftigen Arseniksäure. In solchem Falle ist es aber sehr leicht möglich, daß, in Folge nicht vollständiger Reinigung, giftige Substanzen unter den sonst unschuldigen Farben vorkommen und dann Veranlassung zu traurigen Vergiftungsfällen werden. Auch in Bezug auf mit Theerfarben bedruckte Tapeten dürfte Vorsicht nicht schaden.<sup>5)</sup>

Wie nun in der Praxis die einzelnen Farben behandelt, wie die verschiedenen Farbentöne hervorgerufen werden, das eingehender zu behandeln liegt außerhalb des engen Rahmens dieser Arbeit. Man findet hierüber ausführlichen Aufschluß bei

<sup>1)</sup> So z. B. Krapp durch die Anthracenfarbstoffe, Blau- und Brasilienholz, sowie Cochenille durch die Resorcinfarbstoffe.

<sup>2)</sup> Besonders schön sind Photographien von Blumen, die mit Anilinfarben colorirt sind. Die Farben sind so feurig, daß das Bild an Farbenpracht hinter dem Original nicht zurücksteht.

<sup>3)</sup> Zu Tinten eignet sich besonders Anilinviolett, Methylviolett, Fuchsin und Cochin. Letzteres liefert unter Zusatz von etwas Senegalgummi durch einfache Lösung in Wasser eine prachtvolle rothe Tinte.

<sup>4)</sup> Im Jahre 1874 brachte Jacobsen sogenannte Copiertintestifte in den Handel. Sie bestehen im Wesentlichen aus Graphit und Anilinviolett oder einem andern schmelzbaren und im Wasser löslichen Farbstoffe. Die Schrift mit einem solchen Stifte scheint von einer gewöhnlichen Bleifeder herzufließen, wird sie aber angefeuchtet, so verwandelt sie sich auf dem Papier in Copiertinte und es lassen sich durch einfachen Druck mittelst des Faltbeines leicht mehrere sehr reine Abzüge machen. Vergl. *Nierzinski*, l. c. pag. 432–434.

<sup>5)</sup> Vgl. Dr. Grandhomme „die Theerfarben-Fabriken der H. H. Meister, Lucius & Brünig zu Höchst a./M. in sanitärer und socialer Beziehung“ auszüglich mitgetheilt in der *Chemiker-Zeitung* IV. pag. 193.

<sup>1)</sup> Die Azo- und Naphtholfarbstoffe, die seit ungefähr drei Jahren näher untersucht und bekannt sind und ihrer Mannigfaltigkeit und Ausgiebigkeit wegen, bereits jetzt schon hohe Bedeutung und mannigfache Verwendung gefunden haben, konnten wir leider wegen Mangel an Raum nicht näher berühren. Wer sich über den gegenwärtigen Stand dieser interessanten Farbstoffe näher unterrichten will, findet in gedrängter Kürze eine treffliche Abhandlung von G. Auerbach in der *Chemiker-Zeitung* Jhrg. IV. Nr. 13 und 14 und eine zweite von D. Witt, *ibid.* Nr. 26 und 27.



Bersch und Mierzinski oder in Beckers Anilinfärberei. (Berlin 1871.) Es sei hier nur noch darauf aufmerksam gemacht, daß es in neuerer Zeit, nach manchen vergeblichen Versuchen, gelungen ist die meisten Theerfarben in reinem Wasser, statt nur in Alkohol löslich darzustellen, ein Umstand, der für die Zukunft der Theerfarben jedenfalls von Bedeutung ist.

Ein großes Hinderniß für die allgemeine Verwendung der Theerfarben dürfte auf den ersten Blick der hohe Preis der meisten dieser Farben im Vergleich zu jenen, welche aus pflanzlichen oder thierischen Stoffen ihren Ursprung herleiten, zu sein scheinen, doch dieses ist nur scheinbar, denn abgesehen davon, daß diese Preise, in Folge vielfacher Verbesserung in der Darstellungsmethode der einzelnen Farben, durchgängig im Sinken sind<sup>1)</sup>, gleicht die unglaubliche Ausgiebigkeit der Theerfarben dieses Verhältniß wieder völlig aus.<sup>2)</sup>

Ein anderer Umstand aber ist von größerer Bedeutung, nämlich der Mangel an Beständigkeit und Haltbarkeit mancher dieser Theerfarbstoffe. So vortheilhaft sich die Anthracenfarben, Anilinschwarz und einige andere durch ihre Haltbarkeit auszeichnen, so unbeständig sind manche andere namentlich unter den eigentlichen Anilinfarben, so daß sie sich durch Einwirkung reducirender Körper leicht zerstören lassen und selbst schon in kurzer Zeit unter dem Einfluß des Lichtes und des Sauerstoffes der Luft fast vollständig verbleichen, oder doch ihre Farbe wesentlich ändern. Diese Thatsache muß besonders wohl erwogen werden, wenn es sich darum handelt, daß der Farbstoff möglichst lange unverändert und unzerstört bleibe, so z. B. in der Delmalerei oder bei der Tintenfabrikation, falls diese zur Anfertigung wichtiger Dokumente gebraucht werden soll.<sup>3)</sup> Besonders in letzterer Beziehung hat wohl schon Mancher theures Lehrgeld bezahlen müssen. Liegt ja doch die Versuchung so nahe die Anilinfarben, die für gewöhnliche Schriftstücke eine ganz ausgezeichnete Tinte liefern und zwar auf die denkbar allereinfachste Weise, durch bloßes Lösen des Farbstoffes in Wasser unter Zusatz von etwas Gummi und bei Copiertinten von Glycerin, auch für die wichtigsten Schriftstücke zu verwenden, zumal diese Tinten vor den gewöhnlichen wirklich manche Vorzüge besitzen, z. B. leichte Federflüssigkeit und namentlich den Umstand, daß sie nie schimmeln und im Falle des Eintrocknens durch einfaches Nachgießen von Wasser wieder brauchbar gemacht werden können.

<sup>1)</sup> Man vergleiche, um nur ein einziges Beispiel anzuführen, den Preis des Alizarins von früher und von heute. 1872 kostete z. B. ein Kgr. Alizarin 15 Fr., gegenwärtig nicht ganz 4 Fr. und dazu ist das jetzige Produkt noch bedeutend reiner und besser.

<sup>2)</sup> Man denke z. B. nur an Fuchsin und Cochin.

<sup>3)</sup> Nicht ohne Grund hat daher die Regierung von Schaffhausen in allerjüngster Zeit ihren Beamten den Gebrauch der Anilintinten untersagt und statt derselben die alte und bewährte Galläpfeltinte vorgeschrieben.

Man ist zwar im Stande auch mittelst Anilintinten Schriftzüge hervor zu bringen, die mindestens ebenso haltbar sind, wie die von den besten andern Tinten herrührenden. Es stützt sich dies auf die Bildung des Anilinschwarzes, doch ist die Sache für gewöhnlichen Hausgebrauch wohl zu complicirt und deshalb (in ihrem gegenwärtigen Stadium wenigstens) praktisch unverwendbar.

Wenn wir nun schließlich nochmals zurückblicken auf den Gang dieser großartigen Entdeckungen, die soeben in ihren Grundzügen vor unserm geistigen Auge vorbeizogen, wenn wir bedenken die riesige Gedankenarbeit, welche Jahrzehnte lang aufgeboten werden mußte, um endlich ans lang-ersehnte Ziel zu gelangen — denn nicht blindem Zufall, sondern mit dem größten Scharfsinn geführten Untersuchungen, verdanken wir die herrlichen Errungenschaften —, so können wir wahrlich den Chemikern der Neuzeit unsere aufrichtige Bewunderung und Anerkennung nicht versagen. Wir werden aber bei aufmerksamem Nachdenken zugleich auch erinnert nicht auf den ersten Anblick eine Sache für gering und verächtlich zu halten, sondern selbst im Kleinen die Allmacht und Weisheit des Schöpfers anzuerkennen und anzubeten. Wer hätte wohl vor 50 Jahren vermuthet, daß der verachtete Theer, diese schwarze, übelriechende Masse, eine solche Fülle der herrlichsten Farbstoffe in sich berge? Oder, als die Alchemisten, gestützt auf irrthümliche Auffassung eines alten Schriftstellers, der behauptete, in der Steinkohle liege Gold verborgen, dieses wirklich, aber natürlich vergebens, in Metallform darzustellen versuchten, wer hätte damals wohl geahnt, daß dereinst die Zeit kommen werde, wo die Steinkohle höher geschätzt werde als der König der Metalle; daß man dereinst im Stande sein werde die zahlreichen nützlichen Produkte, welche wir gegenwärtig aus Steinkohlen darzustellen vermögen, aus dem unscheinbaren Minerale zu gewinnen? Wahrlich gerade in der Steinkohle und dem Steinkohlentheer, zeigt sich die Größe und Weisheit des Schöpfers, in der Verwerthung und Verarbeitung dieser Produkte zeigt sich aber auch jener Funke im Menschengenisse, den Gott dem Menschen im Paradiese einhauchte und der ihn zu seinem Ebenbilde erhebt. Sicherlich, wenn je das Wort der Schrift<sup>1)</sup> gilt, so ist es hier: „Alle Menschen sind thöricht, die keine Erkenntniß Gottes haben, die aus den sichtbaren Gütern Den nicht begreifen, der da ist, und den Meister aus seinen Werken nicht erkennen, sondern entweder das Feuer oder den Wind oder die schnelle Luft oder den Kreis der Sterne, oder das große Gewässer, oder Sonne und Mond für Weltbeherrscher und Götter halten. Haben sie diese Dinge für Götter

<sup>1)</sup> Sapient. XIII. 1. seq.



gehalten, weil sie von ihrer Schönheit eingenommen wurden, so hätten sie doch einsehen sollen, wie viel schöner ihr Herr ist; denn der Schöpfer der Schönheit hat all dieses gemacht. Haben sie über Kraft und Wirkung dieser Dinge sich verwundert, so hätten sie doch erkennen sollen, daß Der, der sie erschaffen, noch stärker sei. Denn aus der Größe und Schönheit der Geschöpfe kann man schlußweise den Schöpfer erkennen.“

Endlich noch ein Wort über Zweck und Wahl der vorliegenden Abhandlung. Es möchte vielleicht sonderbar erscheinen, daß der Verfasser zum Thema seiner Erstlingsarbeit auf chemischem Gebiete gerade eines der schwierigsten Kapitel der gesamten chemischen Technologie wählte. Der Grund hievon liegt darin, weil dieses Kapitel nicht bloß zu den schwierigsten, sondern ebenso sehr auch zu den interessantesten gehört und weil andererseits die karg zugemessene Schul-

zeit und die Ueberfülle des chemischen Stoffes ein näheres Eingehen auf die Bildung und die Eigenschaften der für die Gegenwart so bedeutungsvollen und wichtigen Theerfarben in der Schule selbst zu den Unmöglichkeiten gehört. Es soll also diese Arbeit, die zunächst nur für meine Schüler bestimmt ist und auf keinen weiteren wissenschaftlichen Werth Anspruch erheben will, einerseits eine Ergänzung des chemischen Unterrichtes sein und andererseits die jungen Freunde zu eifrigem, auch im fernern Leben fortgesetztem Studium der ebenso schönen als nützlichen und bildenden chemischen Disciplinen anspornen, ihnen zugleich auch einige Winke fürs praktische Leben als Andenken der zusammen verlebten heitern und trüben Stunden mitgeben. Habe ich das wenigstens einigermaßen erreicht, so lege ich gerne die Feder nieder und glaube nicht ganz nutzlos Zeit und Mühe für diese Arbeit verwendet zu haben.

U. I. O. G. D.

